انجمن آهن و فولاد ایران

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/



حذف آلاینده‌های آلی از پساب رنگی با استفاده از جاذب‌های‌نانوکامپوزیتی*

مقاله مروری

علی حسینیان نائینی[۱] محمدرضا کلائی[۲] امید مرادی[۳] نیازمحمد محمودی[۴]

DOI: 10.22067/jmme.2023.80134.1089

چکیده *وجود آلاینده‌های آلی مختلف مانند رنگزاها در آب باعث تغییر رنگ آب و کیفیت آن می‌شود و تأثیر مخربی بر سلامت همه موجودات زنده کره زمین دارد. فرایندهای مختلفی از جمله فرایندهای فیزیکی (جذب، غشاء و غیره)، فرایندهای شیمیایی (اکسیداسیون پیشرفته، فوتوفنتون، ازن‌زنی و غیره) و فرایندهای بیولوژیکی برای حذف رنگزاها استفاده می‌شود. امروزه محققان در زمینه حذف آلاینده‌های رنگی تحقیقات زیادی انجام می‌دهند. فرایند جذب سطحی یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای تصفیه پساب می‌باشد دلیل اصلی آن هزینه پایین و ساده بودن این روش می‌باشد. در این پژوهش، حذف آلاینده‌های رنگی با نانوکامپوزیت‌های مختلف با پارامترهای تأثیرگذار بر جذب سطحی شامل دوز جاذب، غلظت آلاینده، pH محلول و دما با جزئیات بررسی شدند. همچنین ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب با مدل‌های مختلف مطالعه شدند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که فرایند جذب سطحی کارایی زیادی در تصفیه پساب دارد.*

واژه‌های کلیدی جاذب نانوکامپوزیتی، پساب رنگی، حذف آلاینده آلی.

Removal of Organic Pollutants from Colored Wastewater using Nanocomposite Adsorbents

Ali Hosseinian Naeini   Mohammadreza Kalaei   Omid Moradi   Niyaz Mohammad Mahmoodi

Abstract *The presence of various organic pollutants such as dyes in water changes the color of water or its quality and creates a terrible effect on the health of all creatures on the planet. Today, researchers have done a lot of research in the field of removing organic pollutants and have chosen the best method for wastewater treatment, which includes the adsorption process, the main reason for which is the low cost and simplicity of this method. Several methods including physical (adsorption, membrane, etc.), chemical (advanced oxidation, photo-Fenton, ozonation, etc.), and biological processes are used to remove dyes. In this research, the removal of dyes as organic pollutants with different nanocomposites with parameters affecting surface adsorption, which include adsorbent dosage, equilibrium absorption capacity, solution pH and temperature, and based on isotherm, kinetics, and thermodynamics, have been investigated with different models. The results showed that the adsorption process has a great impact on the environment with wastewater treatment.*

Keywords Nanocomposite adsorbent; Colored wastewater; Organic pollutant removal

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۹/۲۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۷/۱۵ می‌باشد.

(۱) دکتری، گروه مهندسی شیمی و پلیمر دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

(۲) دانشیار، گروه مهندسی شیمی و پلیمر دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران .

(۳) دانشیار، گروه شیمی دانشکده علوم پایه دانشگاه اسلامی واحد شهرقدس، شهرقدس ، تهران، ایران .

(۴) نویسنده مسئول: استاد، گروه پژوهشی محیط زیست و رنگ ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران.

Email: mahmoodi@icrc.ac.ir

مقدمه

امروزه مصرف آب آشامیدنی با رشد جمعیت به طرز چشم‌گیری افزایش یافته است. کمبود آب می‌تواند سلامتی انسان را تهدید کند و باعث ایجاد بیماری‌های متعددی شود. در سال ۲۰۱۹، حدود ۷۸۵ میلیون نفر امکان استفاده از آب آشامیدنی را نداشتند و تا سال ۲۰۲۵ با کمبود آب آشامیدنی بیشتر مواجه خواهند شد. فناوری‌های جدید در زمینه نانوکامپوزیت‌ها برای محافظت از محیط زیست و تصفیه پساب استفاده شده است. از نانوکامپوزیت‌ها برای حذف آلاینده‌های مختلف مانند رنگزا، دارو و غیره استفاده می‌شود. مواد مختلفی به عنوان جاذب استفاده شدند و ویژگی‌هایی مانند مساحت سطح بالا، تخلخل زیاد و قابلیت بازیابی دارند. نانومواد مختلفی مانند اکسید فلزی، دو فلزی، کربن و زئولیت و سیلیس بر پایه نانومواد با شکل مزوپور، سرامیکی، پلیمری، ترکیبات بیولوژیکی و مواد معدنی و آلی- معدنی نیز به عنوان جاذب استفاده می‌شوند [8-1]. در این مقاله مروری، حذف آلاینده‌های رنگی با استفاده از نانوکامپوزیت‌های مختلف از طریق روش جذب سطحی با جزئیات بررسی خواهد شد.

نانوکامپوزیت‌ها و کاربردها

نانوتکنولوژی در زمینه‌های مختلف مانند پزشکی و غیره پیشرفت چندانی داشته است و نانومواد با مقیاس نانو ابعاد چند صد نانومتر دارد. امروزه، نانومواد مانند نانوذرات، نانوالیاف، نانولوله‌های کربنی و نانوکامپوزیت‌ها کاربردهای زیادی در پزشکی، غذا و دارو و غیره دارند. همچنین در مهندسی زیستی، کاتالیزورها، آب و خاک، حسگرها، صنایع نساجی، مواد غذایی و کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند [37-9]. شکل (۱) نانوتکنولوژی و کاربردها را نشان می‌دهد و شکل (۲) انواع نانوکامپوزیت‌ها را ارائه می‌دهد. برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری از روش‌های مختلفی که شامل پلیمریزاسیون با مواد معدنی (فلزات و نانوذرات اکسید فلز) و ترکیب درجا می‌باشد استفاده می‌شود.

نانوکامپوزیت‌ها بخشی از نانومواد به حساب می‌آیند که تأثیر زیادی بر آب‌گریزی، رسانایی، واکنش‌پذیری، مقاومت، ضد میکروبی دارند و طیف گسترده‌ای از نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند.[73-38]

بررسی مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌های مختلف

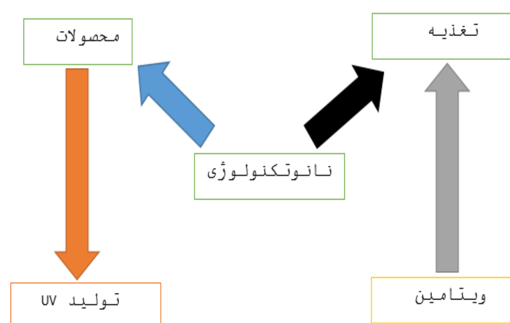
برای مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌هایی که از مواد معدنی (فلزات و نانوذرات اکسید فلز) با استفاده از پلیمریزاسیون درجا به دست می‌آیند روش‌های متعددی برای تعیین خواص آنها وجود دارند. روش‌های آنالیز حرارتی برای بررسی تعادل حرارتی نانوکامپوزیت استفاده می‌شود. برای تحلیل همگن، ناهموار، متخلخل بودن مواد از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده می‌شود. این تجزیه و تحلیل میکروسکوپ نیروی اتمی برای ارزیابی زبری مورفولوژی و میکروسکوپ الکترونی عبوری برای بررسی شکل داخلی و توزیع فضایی فازهای متعدد برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود [74-83].

شوکلا و همکارانش در زمینه نانوکامپوزیت‌های اکسید روی- پلی‌انیلین کار کردند. نتایج نشان داد که پس از سنتز، مقدار رسانایی الکتریکی نانوکامپوزیت‌های هیبریدی ۱۰۰۰ برابر شده است. ترکیب فاز پراکنده با استفاده از نانوذرات عامل دار شده است. هدف اصلی این روش، سازگاری، تبادل یونی و برهمکنش سطحی بوده است [74].

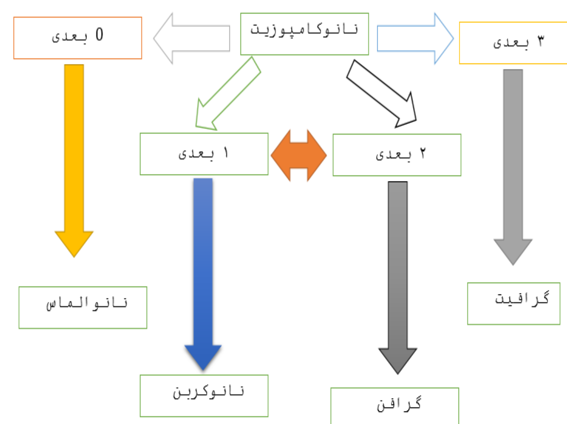
شکل(۳)، پراش اشعه ایکس (XRD: X-ray diffraction) را برای آلژینات، نانوذره نیکل – روی فریت (MFN: magnetic ferrite nanoparticle) و MFN–آلژینات نشان می‌دهد. پراش اشعه ایکس آلژینات در شکل (۳) بدون پیک پراش مشخصی است که نشان می‌دهد که آلژینات به صورت آمورف وجود دارد [84].

طیف‌های FTIR (Fourier transform infrared) آلژینات، MFN و MFN–آلژینات در محدوده طول موج ۴۰۰۰ cm-1 تا ۴۰۰ در شکل (۵) نشان داده شده است. طیف FTIR آلژینات (شکل a-5) نشان می‌دهد که موقعیت پیک‌ها در cm^{-1} ۳۴۲۲ ، ۲۹۱۶، ۲۱۵۱، ۱۶۲۵ و ۱۲۹۶ قرار دارند. پیک cm^{-1} ۳۴۲۲ به دلیل کشش گروه OH است، در حالی که پیک‌ها در cm^{-1} ۱۶۲۵ منعکس‌کننده کشش گروه کربونیل هستند. پیک cm^{-1} ۱۲۹۶ با کشش C–O مطابقت دارد [87]. در طیف FTIRترکیب MFN (شکل b-5)، یک پیک جذب گسترده در حدود cm^{-1} ۳۴۰۰ و پیک کمتر فشرده در cm-1 ۱۶۲۰ به کشش ارتعاش گروه‌های O-H با پیوند هیدروژنی نسبت داده می‌شود[88,89]. در تمام اسپینل‌ها و به طور خاص فریت، دو پیک اصلی فلز–اکسیژن هستند که قوی‌ترین آنها در محدوده cm^{-1} ۶۰۰–۵۵۰ ظاهر

می‌شود مربوط به ارتعاشات کششی ذاتی فلز در محل چهار وجهی است، در حالی که پایین‌ترین پیک، معمولاً در محدوده ۳۸۵–۴۵۰ cm^{-1} مشاهده می‌شود و به کشش هشت وجهی فلزی اختصاص داده شده است [90-92]. نوار جذب قوی در حدود ۵۰۰cm^{-1} و ۶۰۰ cm^{-1} به دلیل پیوندهای فلز–اکسیژن مشاهده می‌شود [93].



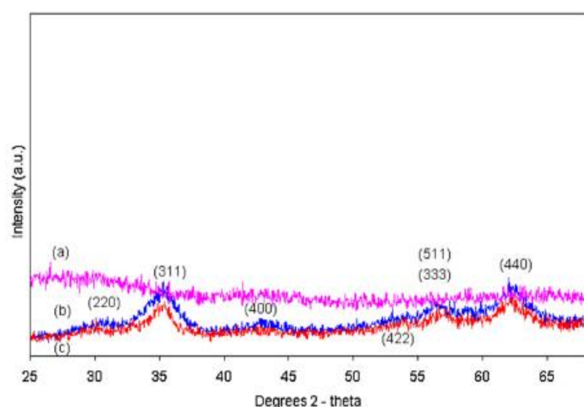
شکل ۱ نانوتکنولوژی و کاربردها



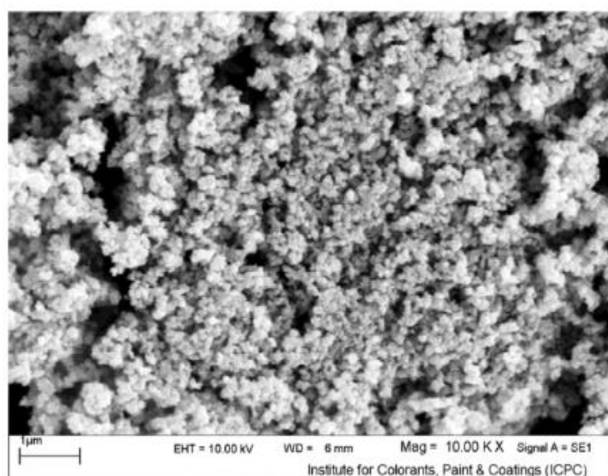
شکل ۲ انواع نانوکامپوزیت‌ها

همچنین نتایج نشان داد که فریت نیکل–روی با پیک تیز (۳ ۱ ۱) به صورت اسپینل تشکیل شده است و شاخص‌های Fe2O4 میلر (۰ ۲ ۲)، (۲ ۲ ۲)، (۰ ۰ ۴)، (۴ ۲ ۲)، (۱ ۱ ۳/۵ ۳ ۳) و (۰ ۴ ۴) به خوبی با پیک‌های فریت نیکل–روی که در کارت استاندارد گزارش شده است مطابقت دارند[86].

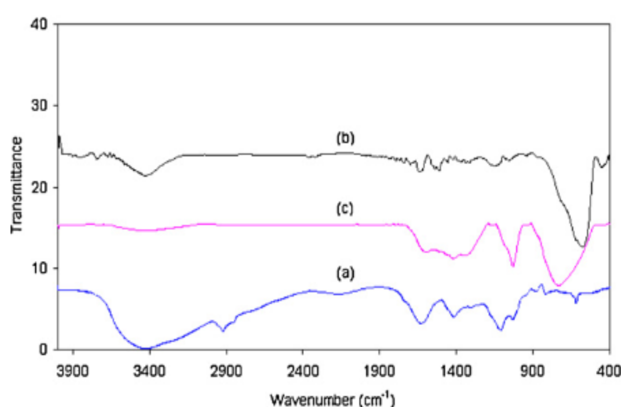
میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM: scanning electron microscopy) یک ابزار اولیه برای توصیف مورفولوژی و خواص سطح بوده است و برای تعیین شکل ذرات، تخلخل، و توزیع اندازه ذرات جاذب مناسب می‌باشد. تصویر SEM در شکل (۴) توزیع دانه MFN نسبتاً همگن را نشان می‌دهد که اندازه نانوذرات ۸۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۳ پیک XRD ترکیبات (a) آلژینات، (b)MF و (c) MFN – آلژینات [85]



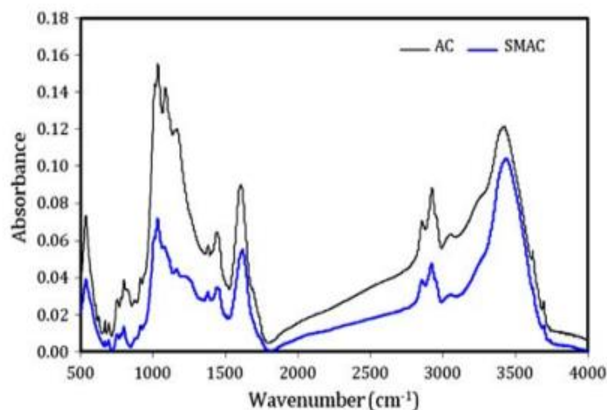
شکل ۴ تصویر SEM نانوذره نیکل – روی فریت سنتز شده [85]



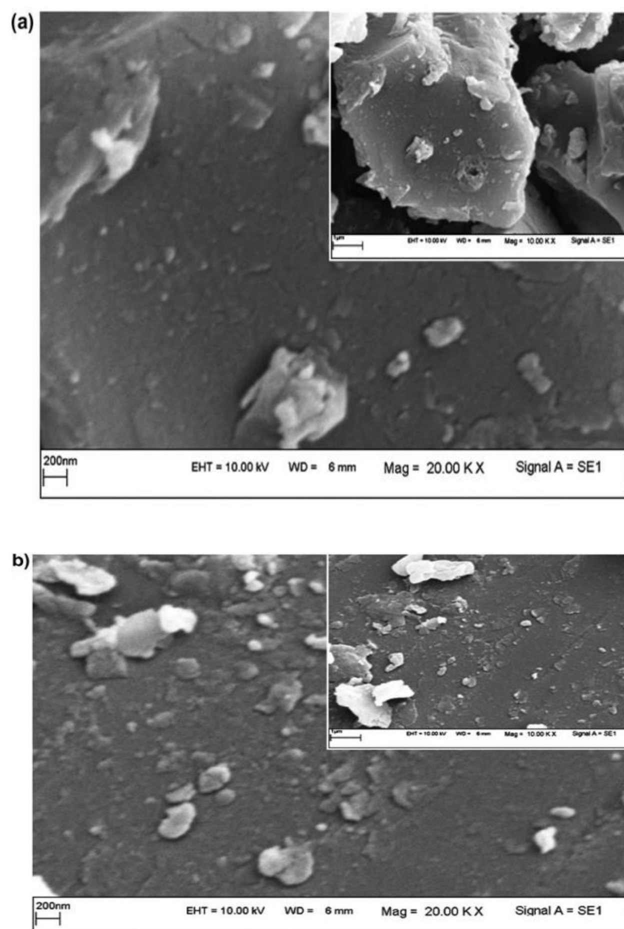
شکل ۵ طیف FTIR (a) آلژینات، (b) MFN و (c) MFN – آلژینات [85]

طیف‌های FTIR نشان می‌دهد که موقعیت‌های پیک در ۳۴۰۹، ۲۹۲۳، ۲۸۴۵، ۱۶۰۰، ۱۱۷۱، ۱۰۹۴ و ۱۰۴۲ cm^{-1} برای

کربن فعال و cm^{-1} ۳,۴۳۰، ۲,۹۱۶، ۲,۸۱۱، ۲۱,۸۱۳، و ۲,۸۱۱، ۲,۱۱۳، ۲,۹۱۶، ۲,۸۱۳ برای کربن فعال اصلاح سطح شده است (شکل ۶). پیک در $3409\ cm^{-1}$ برای کربن فعال و cm^{-1} ۳۴۳۰ برای کربن فعال اصلاح شده سطحی به دلیل کشش O-H و N-H است. پیک‌های cm^{-1} 2923, 2845 برای کربن فعال (cm^{-1} ۲۸۵۵،۲۹۱۶ برای کربن فعال اصلاح‌شده سطحی) به ترتیب با کشش‌های آلیفاتیک C-H نامتقارن و متقارن مطابقت دارند. در حالی که پیک در cm^{-1} ۱۶۰۰ برای کربن فعال (cm^{-1} ۱۶۱۱ برای کربن فعال اصلاح شده سطحی) منعکس کننده کشش C=C حلقه‌هاست. پیک cm^{-1} ۱۰۰۰ مربوط به کشش C-O است [94,95]. تصور می‌شود سطح کربن فعال مجموعه‌هایی از ساختار شش ضلعی می‌باشد و محل واکنش در پیوند کربن–اکسیژن است. مطالعات FTIR نشان داد که موقعیت پیک‌های کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده سطحی تغییر قابل توجهی نداشته است، اما شدت پیک‌ها پس از اصلاح سطح کربن فعال به وضوح تغییر کرده است. شدت پیک در cm^{-1} ۳,۴۰۹–۳,۴۳۰ پس از اصلاح سطح به دلیل افزایش گروه‌های هیدروکسیل افزایش یافته است. می‌توان آن را به تشکیل گروه‌های هیدروکسیل در واکنش پیوند کربن–اکسیژن و قلیا نسبت داد. نتایج نشان می‌دهد که اصلاح قلیایی روشی مؤثر برای اصلاح سطح کربن فعال است. تصاویر الکترونی روبشی کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده سطحی در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. به نظر می‌رسد تصویر SEM کربن فعال سطح صاف‌تری نسبت به کربن فعال اصلاح شده سطحی دارد. مساحت سطح کربن فعال اصلاح شده کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده به ترتیب ۱۱۶ و ۹۶ متر مربع بر گرم بود. در حالی که عملیات قلیایی کربن فعال اثرات مفیدی بر جذب آلاینده‌ها نشان می‌دهد، اما برای جنبه‌های فیزیکی کربن فعال مانند مساحت سطح مضر است. عملیات قلیایی مساحت سطح کربن فعال را کاهش می‌دهد که به تخریب ساختار متخلخل در کربن فعال نسبت داده می‌شود [97]. تحت اصلاح قلیایی، انتظار می‌رود که آنیون هیدروکسید با گروه‌های عاملی سطحی کربن فعال واکنش دهد [96,97].



شکل ۶ طیف‌های FTIR کربن فعال اصلاح شده سطحی (SMAC) و کربن فعال (AC) [98]

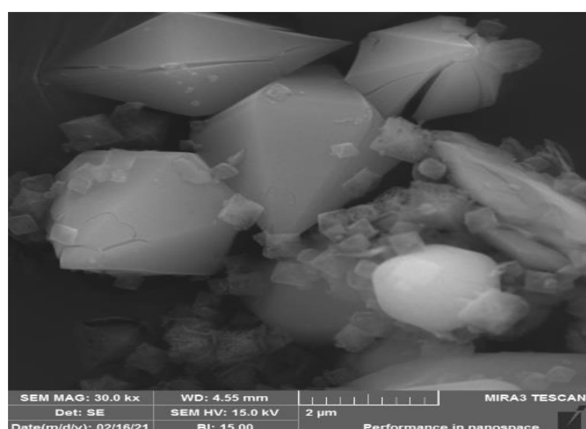


شکل ۷ میکروگراف‌های الکترونی روبشی کربن فعال و کربن فعال اصلاح شده سطحی [98]

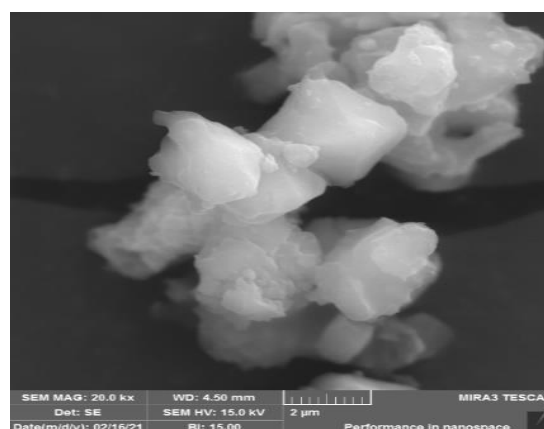
در تحقیقی، خواص مورفولوژیکی و ویژگی‌های بافت سطحی

قالب‌های فلز – آلی (MOF: Metal-organic framework) ساخته شده که (MIL: Materials Institute Lavoisier) MIL-53 هستند با تجزیه و تحلیل (Field emission scanning electron microscopy) FESEM و TEM (Transmission electron microscopy) بررسی شدند [99]. همان طور که از شکل (۸) مشاهده می‌شود، MIL-53 (Fe) با موفقیت سنتز شده است. می‌توان مشاهده کرد که MIL-53A در یک ساختار شش ضلعی متبلور شده است. می‌توان آن را به تأثیر غلظت واکنش دهنده نسبت داد. از تصویر SEM (شکل b۸)، مشخص است که پس از اصلاح با استفاده از APTMS، ذرات تمایل به تجمع دارند. دلیل این ساختار وجود گروه‌های عاملی در سطح و برهمکنش بین آنهاست. شکل (c۸) و (d۸) به ترتیب تصاویر SEM مواد SFMOF/BM (Surface functionalized MOF/Biomolecule) و کیتوسان را نشان می‌دهد. شکل (e۸) تصویر TEM ترکیب MIL-53A/NH2 (0.2) را ارائه می‌دهد [99].

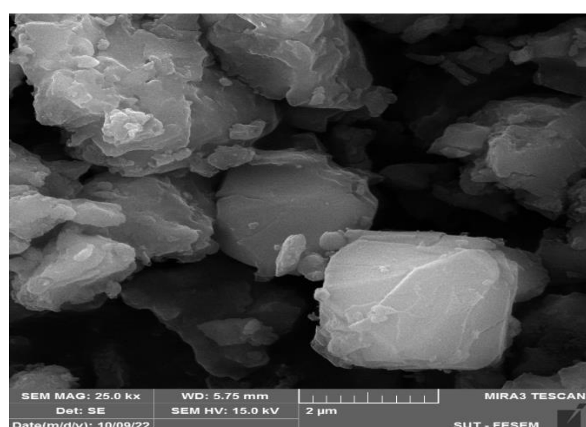
برای بررسی بیشتر توزیع فضایی و خواص عناصر مختلف در ساختار MOFs، تجزیه و تحلیل EDS انجام شد. طیف EDS و تصاویر نقشه‌برداری عنصری در شکل (۹) نشان داده شده است. نتایج نشان دهنده کربن (C)، اکسیژن (O) و آهن (Fe) با درصد وزنی متفاوت در MIL-53A بود. علاوه بر این، نتیجه نقشه‌برداری عنصری نشان داد که این عناصر به طور همگن در ساختار جاذب توزیع شده‌اند. از سوی دیگر، همان طور که از شکل (۹) مشاهده می‌شود، در مورد MIL-53 (Fe) عامل دار، علاوه بر عناصر C، O و Fe، مقداری عنصر Si نیز به دلیل وجود عناصر وجود دارد. عامل جفت کننده سیلان پیوند شده روی سطح این MOFs. طیف EDS کیتوسان عناصر C، O و N را نشان می‌دهد. علاوه بر این، شکل (۹) حضور عناصر C، O، Si، Fe و N را در SFMOF/BM نشان می‌دهد [99].



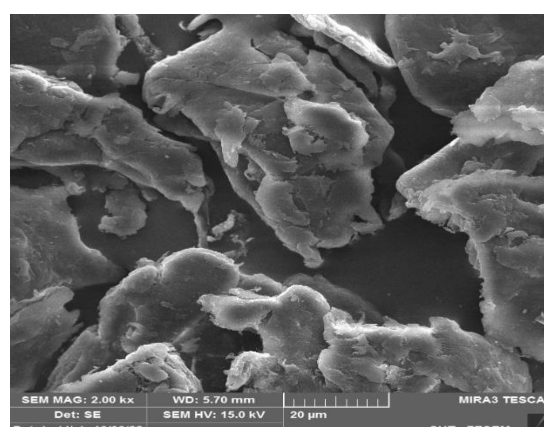
(a)



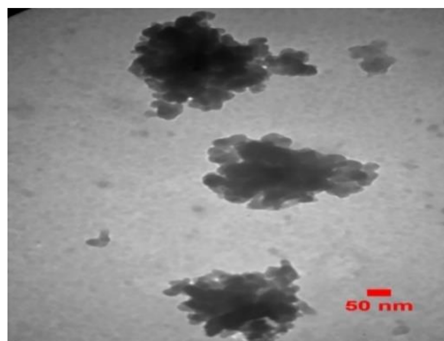
(b)



(c)



(d)



(e)

شکل ۸ تصاویر SEM: الف) MIL-53A، ب) MIL-53A/NH2(0.2، ج) SFMOF/BM،

د) کیتوسان و MIL-53A/NH2(0.2 (e) TEM) [۹۹]

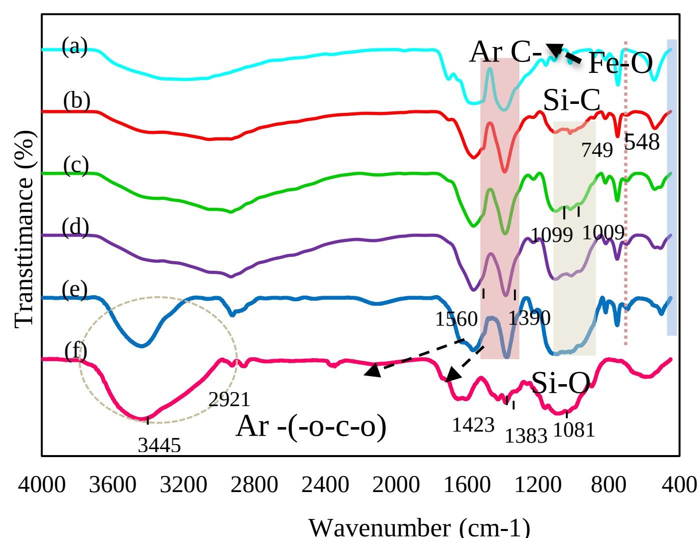
شکل ۹ EDS و آنالیز شیمیایی سطح مواد مختلف آماده شده: الف) SFMOF/BM،

ب) MIL-53A/NH2 (0.2، ج) MIL-53A، و د) کیتوسان [۹۹]

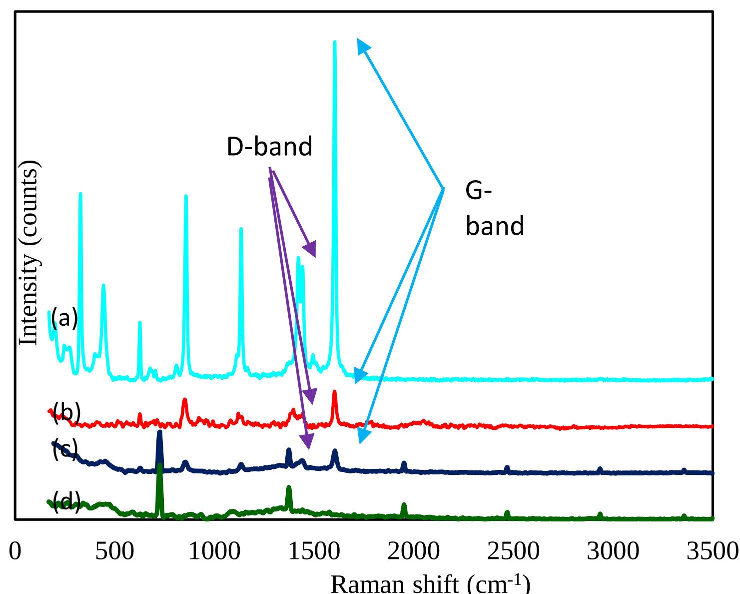
طیف‌سنجی FT-IR برای آشکارسازی بیشتر ساختار ملوکولی و گروه‌های عملکردی مشخصه‌های نمونه‌های آماده شده استفاده شد (شکل ۱۰). همان طور که در شکل (۱۰) نشان داده شده است، پیک وسیع در محدوده cm^{-1} ۳۰۰۰–۳۶۰۰ به دلیل ارتعاشات کششی متقارن NH/-OH– کیتوسان و ملوکول‌های آب جذب شده سطحی بود. کشش CH– در

کیتوسان در $2921\ cm^{-1}$ بود. منطقه اثر انگشت، بین cm-1 ۱۵۰۰ و ۱۰۰۰ پیک‌های مختلفی را نشان می‌دهد که به دلیل ارتعاشات پیوند دهنده آلی در قالب MIL است. دو پیک تیز در $1390\ cm^{-1}$ و ۱۵۶۰ به ترتیب به ارتعاشات متقارن (υs(C-O)) و نامتقارن (υas(C-O)) گروه‌های کربوکسیل نسبت داده می‌شوند که منعکس کننده حضور پیوند دهنده دی کربوکسیلات هستند. پیک در $749\ cm^{-1}$ از ارتعاشات پیوند C¬H حلقه‌های آروماتیک منشأ گرفته است. علاوه بر این، یک پیک قابل توجه در $548\ cm^{-1}$ با حالت کشش Fe-O مرتبط بود، که دلالت بر تشکیل خوشه فلزی–اکسو بین فلز معدنی Fe (III) و گروه کربوکسیلیک پیوند دهنده آلی دارد. پس از اصلاح سطح با APTMS، دو پیک جدید در $1009\ cm^{-1}$ و ۱۰۹۹ به ترتیب به دلیل حالت کششی Si-O و Si-CH2-R ظاهر شدند. پیک در $3429\ cm^{-1}$ در MILS اصلاح شده نتیجه کشش NH2 گروه آمین بود که با ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل هم‌پوشانی دارد. در نهایت، همان طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های کلیدی در طیف MIL-53A/NH2 را می‌توان در طیف SFMOF/BM نیز شناسایی کرد که نشان می‌دهد کامپوزیت با موفقیت سنتز شده است [99].

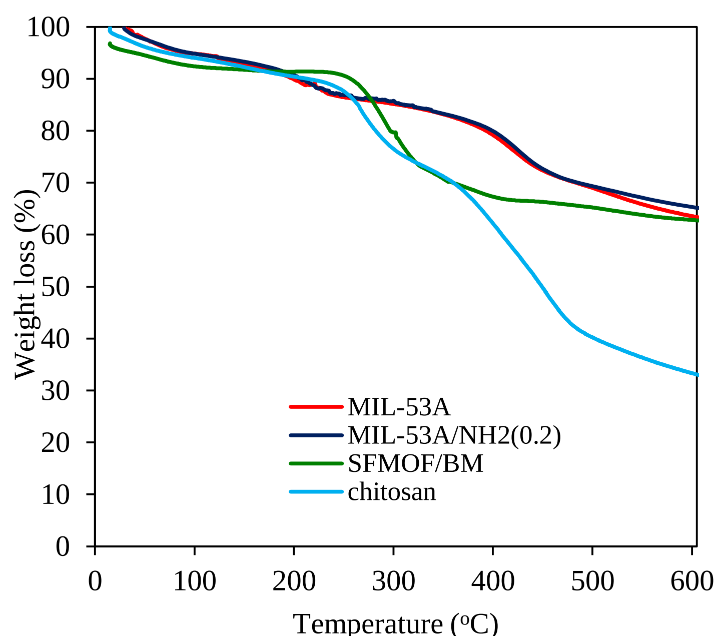
برای روشن شدن بیشتر، طیف‌سنجی رامان برای شناسایی و تجزیه و تحلیل درجه نظم ساختاری MIL-53A و MIL-53A/NH2 (0.2) انجام شد. مواد مبتنی بر کربن ویژگی‌های باندهای فعال رامان G و D را نشان می‌دهند که نقص ساختاری و ویژگی‌های ذاتی همه جفت‌های کربن sp2 را به ترتیب در حلقه‌ها و زنجیره‌ها نشان می‌دهند. در نتیجه، نسبت شدت نسبی باند G به باندهای D (IG/ID) به عنوان یک شاخص خوب می‌تواند ویژگی گرافیتی یک ماده مبتنی بر کربن را توضیح دهد. طبق شکل (۱۱)، طیف رامان دو قله پراش متمایز را در نزدیکی $1421\ cm^{-1}$ (باند D) و $1604\ cm^{-1}$ (باند G) نشان می‌دهد [34,35]. نسبت I1421/I1604 برای MIL-53A و MIL-53A/NH2(0.2) به ترتیب ۰٫۳۶ و ۰٫۲۸ بود که نشان دهنده کیفیت کریستالی بالای گونه‌های آماده شده است. مقدار پایین نسبت ID/IG برای MIL-53A عامل دار مربوط به گروه‌های عاملی سیلان و آمین است و نشان می‌دهد که با موفقیت به MIL-53A پیوند زده شده است. قله‌های مختلف در طیف رامان MIL-53A در ۶۲۶، ۸۵۷، ۱۱۳۴، ۱۴۲۱، و $1604\ cm^{-1}$ نشان داده شده است، که ناشی از حالت‌های ارتعاشی حلقه‌های بنزن و گروه‌های کربوکسیلات می‌باشند. به طور دقیق‌تر، این نوارها با ارتعاشات متقارن (s(C-O)) و نامتقارن (as(C-O)) گروه‌های کربوکسیل و همچنین ارتعاشات کششی پیوندهای بنزن C=C و C-H مرتبط هستند. پیک در $857\ cm^{-1}$ به دلیل کشش C-O-Fe هشت وجهی FeO6 نشان دهنده تشکیل هماهنگی C-O-Fe است. پیوند گروه عاملی آمین یک اثر القایی مثبت (اثر I +) را بر روی MIL-53A عامل دار القا می‌کند که به عنوان دهنده الکترون عمل می‌کند و باعث جابه‌جایی هر دو پیک D و G به چپ می‌شود. علاوه بر این، شکل (۱۱) طیف رامان SFMOF/BM و کیتوسان را نشان می‌دهد [99].



شکل ۱۰ طیف FTIR: الف) MIL-53A، ب) MIL-53A/NH2(0.05، ج) MIL-53A/NH2(0.1، د) MIL-53A/NH2(0.2، ه) SFMOF/BM و f) کیتوسان [۹۹]



شکل ۱۱ طیف رامان: الف) MIL-53A، ب) MIL-53A/NH2 (0.2) ، ج) SFMOF/BM، و د) کیتوسان [99]



شکل ۱۲ آنالیز TGA ترکیبات MIL-53A، MIL-53A/NH2(0.2)، SFMOF/BM، و کیتوسان [99]

برای روشن کردن رفتارهای حرارتی و پایداری مواد، تجزیه و تحلیل TGA انجام شد. همان طور که در ترموگرام‌های نمایش داده شده در شکل (۱۲) نشان داده شده است، نمونه‌ها سه مرحله کاهش وزن را نشان می‌دهند. اولین مورد زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل تبخیر ملکول‌های آب جذب شده است، در حالی که کاهش وزن بعدی بین ۱۰۰ تا ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل آزاد شدن ملوکول‌های باقی‌مانده DMF در منافذ قالب هستند. سومین و شدیدترین کاهش وزن از ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود و به تجزیه پیوندهای آلی ساختاری و گروه‌های آلی ترکیبات نسبت داده می‌شود که باعث فروپاشی قالب‌ها می‌شود. این داده‌ها از تجزیه و تحلیل ترموگراویمتری گزارش شده قبلی پیروی می‌کنند که نشان می‌دهد کامپوزیت‌ها پایداری حرارتی بالایی دارند. منحنی TGA کیتوسان نشان داد که اولین رویداد حرارتی به دلیل از

دست دادن آبی است که ضعیف به کیتوسان متصل شده است. رویداد حرارتی دوم به هر دو واکنش تجزیه و اکسیداسیون کیتوسان نسبت داده می‌شود. در مرحله آخر، کاهش وزن زیاد به دلیل فرایند دپلیمریزاسیون مشاهده می‌شود [99].

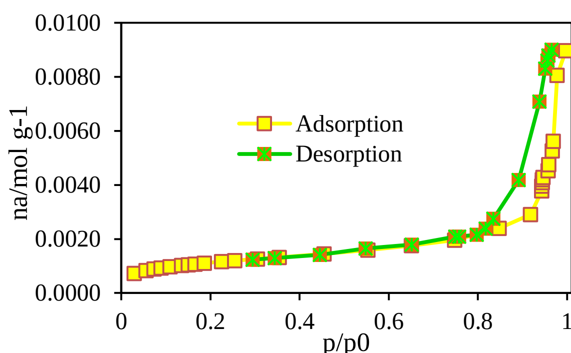
خواص بافتی MIL-53A، (0.2 MIL-53A/NH2)، و SFMOF/BM توسط جذب N2 مورد مطالعه قرار گرفت. مساحت سطح مواد با تئوری BET اندازه‌گیری می‌شود. جزئیات آنالیز BET در جدول (۱) خلاصه شده است. وجود حلقه‌ها در منحنی‌های ایزوترم جذب نیتروژن در شکل (۱۳) نشان داده شده است. با توجه به الگوی منحنی‌های به دست آمده، ایزوترم‌های جذب مواد سنتز شده را می‌توان با نوع IV (طبق رده IUPAC) با حلقه‌های هیسترزیس H3 مطابقت داد. این نوع ایزوترم منعکس‌کننده ماهیت مزو متخلخل MOF هاست. سطح ویژه MIL-53A، MIL-53A/NH2(0.2) و SFMOF/BM به ترتیب برابر با ۱۷۷، ۹۰ و ۵۴ متر مربع بر گرم تشخیص داده شده است. واضح است که سطح ویژه و حجم منافذ کل MIL-53A نسبت به اصلاح کاهش یافته است [99].

رنگزاها و طبقه‌بندی آنها

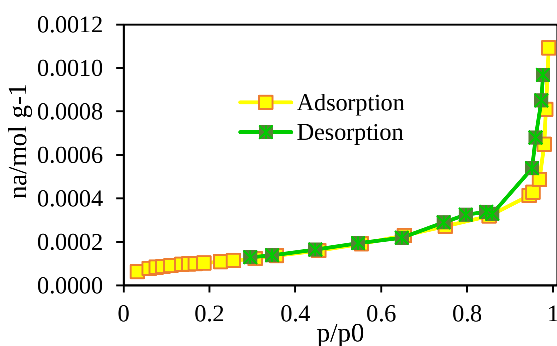
رنگزاها نقش مهمی در زندگی مردم دارند و از زمان‌های قدیم کاربرد دارند. در آن زمان، رنگزاهای نساجی از گیاهان، حشرات، قارچ‌ها و سایر منابع طبیعی تهیه می‌شدند. رنگزای مصنوعی اولیه در سال ۱۸۵۶ توسط ویلیام هنری پرکین سنتز و شناسایی شد. از آن زمان به بعد، ساخت بسیاری از رنگزاهای مصنوعی فعلی در دستور کار جوامع بشری قرار گرفت. رنگزاها بر اساس ساختار شیمیایی به گروه‌های مختلفی شامل آزو، آنتراکینون یا فتالوسیانین، تری آریل متان و نظایر آن تقسیم‌بندی می‌شوند. رنگزاهای آزو نیز شامل مونوآزو، دیازو، تری آزو و پلی آزو، هستند. همچنین رنگزاها بر اساس کاربرد به گروه‌های دندانه‌ای، خمره‌ای، راکتیو، مستقیم و نظایر آن طبقه‌بندی می‌گردند. رنگزاها اولین آلاینده‌هایی هستند که در پساب شناسایی شدند این ترکیبات با مقادیر کمتر از ۱ mg/L در آب دیده می‌شوند و کیفیت و شفافیت آب را تحت تأثیر قرار می‌دهند. برخی از رنگزاهای مصنوعی سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا هستند. تصفیه پساب به ویژه در مورد پساب‌های حاوی مقدار زیاد رنگزا بسیار مهم است [100-103]. شکل (۱۴) در مورد انواع رنگزاها می‌باشد که به مختصر آورده شده است.

جدول ۱ خواص تخلخل نمونه‌های آماده شده [۹۹]

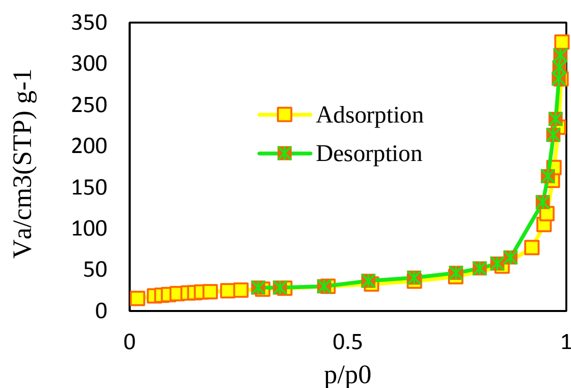
Adsorbent	specific BET surface area (m2/g)	Langmuir Surface Area (m²/g)	Total pore volume (cm3/g)
MIL-53A	177	1989.160	0.056
MIL-53A/NH2(0.2)	90	111.170	0.299
SFMOF/BM	54	61.649	0.065



(a)

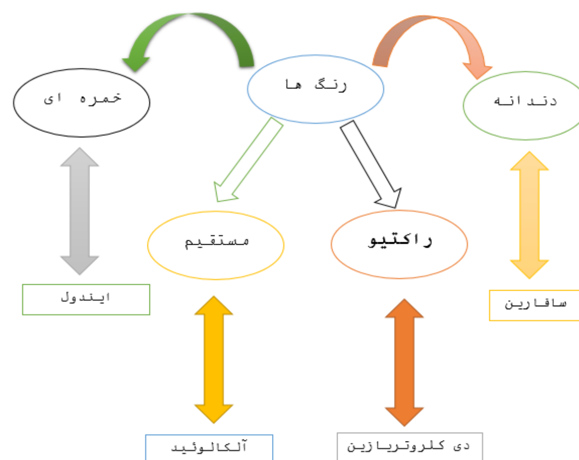


(b)



(C)

شکل ۱۳ تجزیه و تحلیل BET (a) MIL-53A، (b) MIL-53A/NH2 (0.2)، و (c) SFMOF/BM [99]



شکل ۱۴ انواع رنگزاها

اثرات سمی رنگزاها

طبق گزارش سازمان جهانی بهداشت و یونیسف، در سال ۲۰۰۰ تقریباً ۷۰ تا ۸۰ درصد از کل بیماری‌ها در کشورهای در حال توسعه ناشی از آلاینده‌های مختلف آب است که عمدتاً زنان و کودکان را تحت تأثیر قرار می‌دهند. وجود ترکیبات آلی رنگی در آب باعث کاهش نفوذ نور خورشید می‌شود و بر فعالیت فوتوسنتزی گیاهان آبزی تأثیر می‌گذارد [106]. اجزای مختلف رنگزاها مانند حلقه‌های آروماتیک و گروه‌های عاملی آمین عمدتاً مسئول سمیت آنها هستند [105]. بیشتر رنگزاها برای همه موجودات زنده جهش‌زا، یا سرطان‌زا هستند و با اختلال در عملکرد کلیه، کبد، دستگاه تناسلی و سیستم عصبی مرکزی بدن انسان را تحت تأثیر قرار می‌دهند [101]. طبق برآورد سازمان ملل، از هر ده نفر، سه نفر دچار کمبود آب آشامیدنی تمیز هستند [108]. آب آشامیدنی آلوده سالانه باعث مرگ و میرهای زیادی می‌شود [107]. تنها ۳ درصد از آب‌های زیرزمینی به صورت خالص وجود دارد و می‌توان از آن برای مصارف شرب و خانگی استفاده کرد [104]. میزان آلاینده‌های مختلف از نوع جدید در محیط‌های هیدرولوژیکی و دسترسی به آب خالص به طور مداوم در حال کاهش است، به همین دلیل تا سال ۲۰۲۵ نیمی از جمعیت جهان در مناطق با کمبود آب آشامیدنی زندگی خواهند کرد، بنابراین برای جلوگیری از این مشکلات و اثرات سمی، اصلاح آب چالش برانگیزتر می‌شود [109].

روش‌های حذف رنگزا از تصفیه پساب

چندین روش برای تصفیه پساب وجود دارد که می‌توان آنها را به صورت فرایندهای (i) فیزیکی (ii) شیمیایی و (iii) بیولوژیکی طبقه‌بندی کرد. روش‌های شیمیایی مانند ازن‌زنی، واکنش فنتون، تخریب الکتروشیمیایی، تابش فوتوشیمیایی، فرایند اکسیداسیون پیشرفته و غیره به طور کلی برای حذف آلاینده‌های مختلف استفاده می‌شود. در روش تابش فرابنفش از اشعه ماورای بنفش برای تخریب آلاینده‌ها در آب آلوده استفاده می‌شود. برای تصفیه پساب از عوامل اکسید کننده زیادی استفاده می‌شود که ملوکول رنگزا را به طور کامل به آب و دی اکسید کربن تبدیل می‌کند و با استفاده از کاتالیزور می‌توان سرعت اکسیداسیون را بیشتر افزایش داد. معرف فنتون آلاینده‌های محلول و نامحلول را از پساب‌ها حذف می‌کند، اما رنگزاهای دیسپرس و خمره‌ای را نمی‌توان با این روش از هم جدا کرد، زیرا فرایند زمان زیادی طول می‌کشد و لجن آهن بالایی تولید می‌کند. در روش تخریب الکتروشیمیایی از آندهای غیر محلول برای تصفیه پساب رنگزا استفاده می‌شود. روش‌های جداسازی آلاینده‌های شیمیایی از نظر تجاری کمتر کارامد هستند، زیرا این روش‌ها گران هستند، مصرف انرژی و تولید آلاینده‌های ثانویه سمی یک مشکل دور انداختن اضافی ایجاد می‌کند [110]. روش‌های حذف آلاینده‌های فیزیکی مانند جذب سطحی، اسمز معکوس، انعقاد یا لخته‌سازی، تابش، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، فیلتراسیون نانو یا اولترافیلتراسیون و غیره وجود دارد. همه این روش‌ها به مقدار کمتری از مواد شیمیایی نسبت به حذف آلاینده‌های بیولوژیکی یا شیمیایی نیاز دارند [111]. روش‌های اسمز معکوس سیستم تعیین شده با فشار است که در آن آب از یک غشای بسیار نازک عبور می‌کند که آلاینده‌ها را از یک طرف و آب را از طرف دیگر جدا می‌کند. روش پرتودهی از تابش برای حذف آلاینده‌ها از آب آلوده استفاده می‌کند و در سطح آزمایشگاهی مفید است. روش تبادل یونی آب تصفیه شده با کیفیت بالا تولید می‌کند اما برای آلاینده‌های انتخاب شده مؤثر است [112]. در میان روش‌های اصلاح، روش جذب، کارامد، سازگار با محیط زیست با کارکرد آسان و مقرون به صرفه است [113]. این فرایند می‌تواند تعدادی از آلاینده‌ها مانند مواد آلی، معدنی و بیولوژیکی از جمله ترکیبات محلول و غیر محلول را بدون تولید محصولات جانبی سمی از پساب حذف کند [114]. یک جاذب خوب باید دارای ویژگی‌های قابل توجهی مانند در دسترس بودن، هزینه کم، غیر خطرناک بودن، ظرفیت جذب بالا، مقاومت سایشی بالا و پایداری در شرایط مختلف محیطی باشد [115]. به منظور ایجاد یک جاذب ایدئال که معیارهای فوق را برآورده می‌کند،

محققان بر روی جاذب‌های مختلف کم‌هزینه به‌ویژه از ضایعات کارخانه‌ها تحقیق می‌کنند و تلاش دارند مکانیسم جذب آنها را بیابند. جاذب‌های گیاهی و کامپوزیت‌های آنها می‌توانند ترکیبات آلی و فلزات سنگین را با پیوند هیدروژن، تبادل یونی، کمپلکس، برهمکنش‌های π-π و غیره جذب کنند [116،117]. مکانیسم جذب به خواص جاذب و جاذب مانند ماهیت سطح، مکان‌های عملکردی روی سطح، رفتار متقابل ملوکول/یون‌های جاذب بستگی دارد [118]. اگر چه مقالات مختلفی در مورد جاذب‌های کم‌هزینه در گذشته برای حذف آلاینده‌ها گزارش شده است [101،122–119]، اما اکثر آنها یا بر روی یک آلاینده متمرکز هستند یا فاقد تجزیه و تحلیل عمیق تغییرات مختلف و تأثیر آنها بر جاذب هستند. در این مقاله مروری، هدف ما ارائه پیشرفت‌های اخیر در مورد جاذب‌های کامپوزیتی با حذف رنگزاهای مختلف از پساب‌هاست. تغییرات مختلف توسط تشکیل فیزیکی، شیمیایی و کامپوزیت و اثرات آنها بر سطح ویژه و تخلخل جاذب به طور انتقادی ارزیابی شده است.

روش فیزیکی

این روش برای حذف آلاینده‌ها متشکل از برخی روش‌های حاوی فیلتراسیون غشایی، تعویض یون و جذب سطحی استفاده می‌شود. فیلتراسیون غشایی محدودیت‌هایی دارد و مسئله قابل تصور به دلیل رسوب غشایی است و بهترین روش حذف آلاینده‌ها فرایند جذب سطحی است و از مزایای آن می‌توان به ارزانی، سادگی، کارایی بالا، غیر سمی بودن و قیمت پایین برای تصفیه پساب اشاره کرد [123].

روش شیمیایی

این سیستم شامل انعقاد، لخته‌سازی، ازن‌زنی، اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه الکتروشیمیایی و ته‌نشینی است. آنها برای حذف رنگزاها از پساب مؤثر و قدرتمند هستند، استفاده زیاد از مواد شیمیایی باعث ایجاد مشکلاتی در حذف لجن و آلودگی می‌شود و قیمت بالای این فرایند باعث شده است که کمتر مورد استفاده قرار گیرد [129-124].

روش بیولوژیکی

فرایند بیولوژیکی برای تصفیه پساب ارزان است و دارای میکروارگانیسم‌هایی مانند جلبک، مخمرها و قارچ‌های رشته‌ای می‌باشد. خاصیت میکروارگانیسم بر اجزای دیواره سلولی (هتروپلی ساکاریدها و لیپیدها) و گروه‌های عاملی حاوی آمینو، هیدروکسیل، کربوکسیل، فسفات و غیره تأثیر می‌گذارد، تشکیل شوند و می‌توانند نیروهای جذاب سالمی بین رنگزاها و دیواره سلولی ایجاد کنند [130,131].

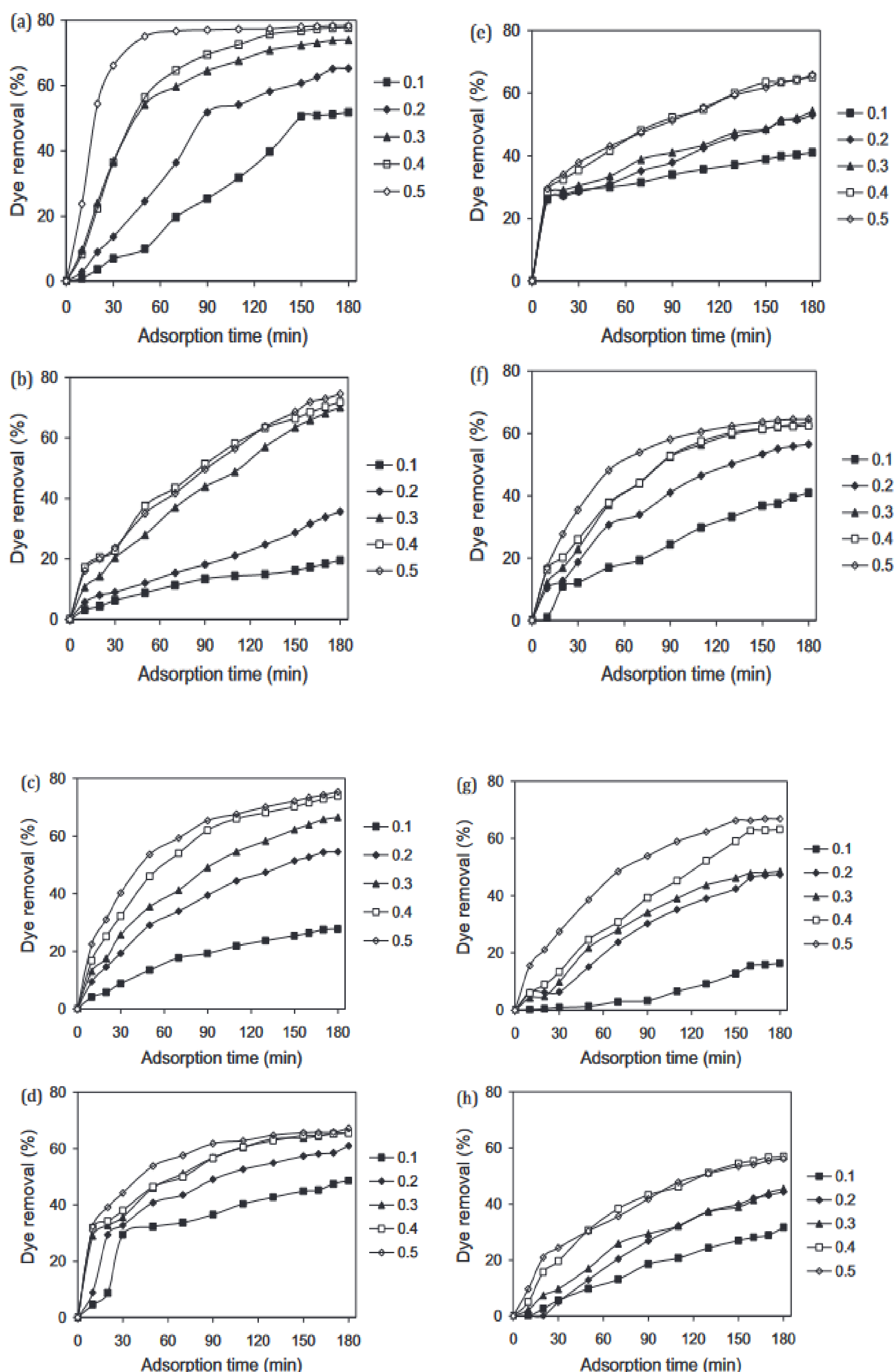
جدول (۲) مزایا و معایب حذف رنگزاها را نشان می‌دهد که در سه روش فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مشخص شده است و هر کدام دارای انواع مختلفی هستند که در جدول مشاهده می‌شود [132].

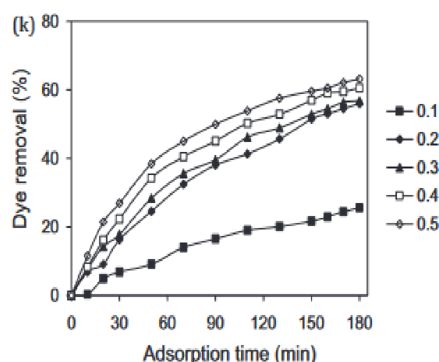
جدول ۲ مزایا و معایب روش‌های حذف رنگزاها [133]

روش‌های حذف رنگزا	نوع	مزایا	معایب
❖شیمیایی ❖ ❖ ❖	❖اکسیداسیون ❖الکتروشیمیایی	❖ بسیار کارامد	❖فراینده پیچیده
❖فیزیکی ❖ ❖ ❖	❖جذب سطحی	❖ فرایند سریع	❖ تولید محصولات جانبی
❖بیولوژیکی ❖ ❖ ❖	❖تخریب جلبک ❖تخریب آنزیم	❖ ارزان , کارامد	❖هزینه بالا و زیاد

عوامل مؤثر بر جذب سطحی کامپوزیت‌ها اثر دوز جاذب

نمودار حذف رنگزا (٪) در مقابل دوز جاذب MFN–آلژینات (g/L) در شکل (۱۵) نشان داده شده است. حذف رنگزا با دوز جاذب به دلیل افزایش سطح جاذب و در دسترس بودن مکان‌های جذب بیشتر افزایش می‌یابد. اما اگر ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم در هر گرم ماده بیان شود، با افزایش مقدار جاذب کاهش می‌یابد. این پدیده به هم‌پوشانی یا تجمع مکان‌های جذب نسبت داده شود که منجر به کاهش سطح کل جاذب در دسترس برای رنگزا و افزایش طول مسیر انتشار می‌شود [134].





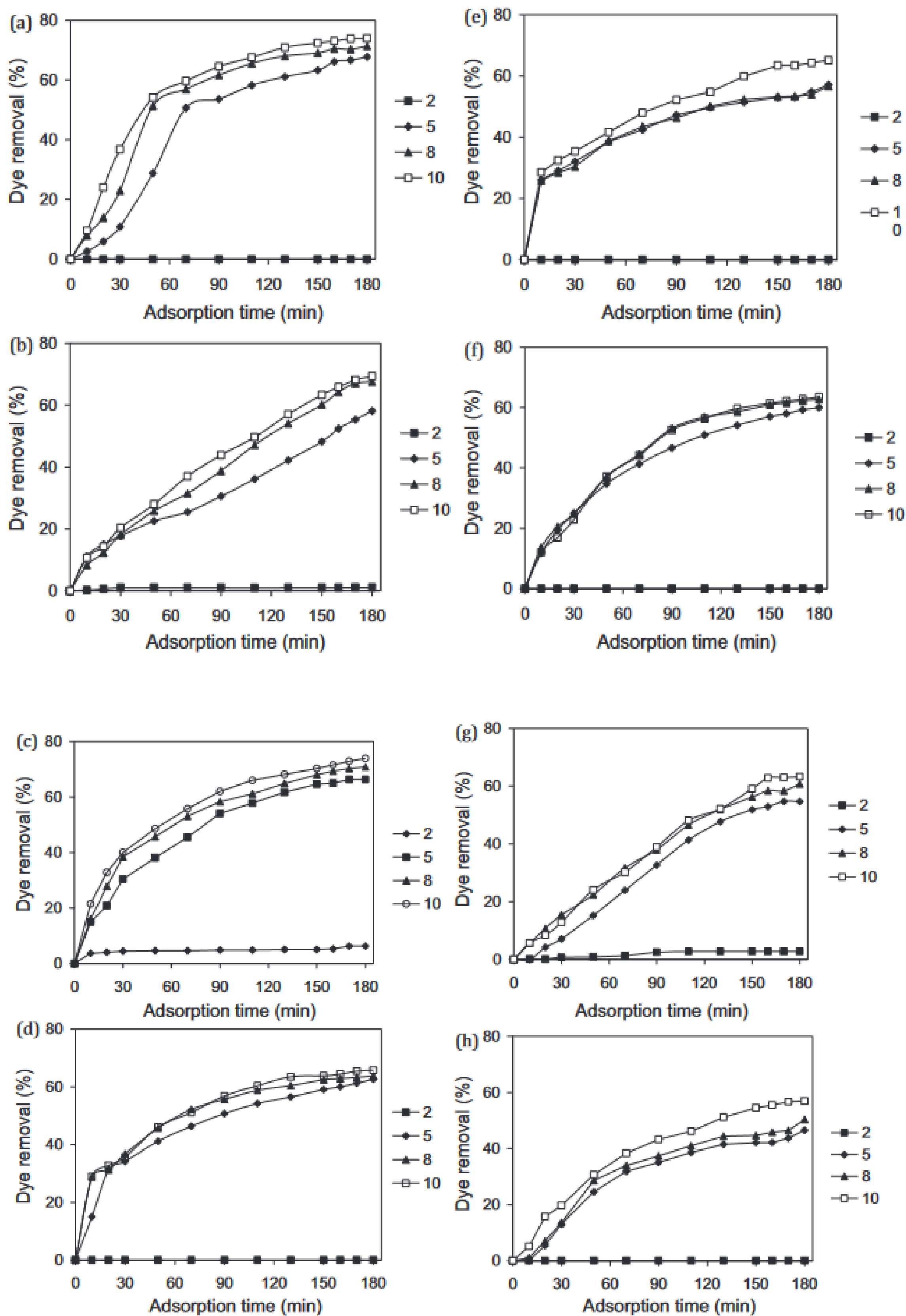
شکل ۱۵ اثر دوز جاذب (g) بر حذف رنگزا توسط MFN–آلژینات (a) BB9 ، (b)BB41 ، (c) BR18، (d) BB9، [134]

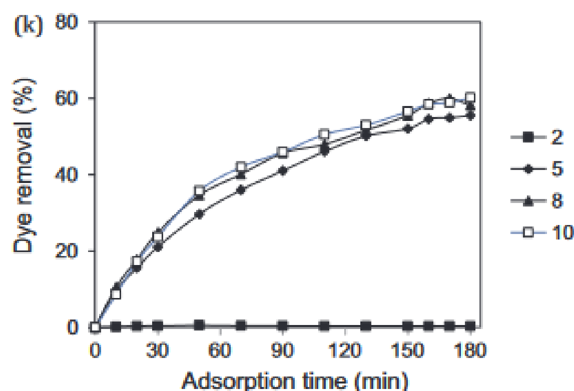
اثر pH محلول

اثر pH اولیه بر حذف رنگزا توسط MFN–آلژینات در سیستم‌های یک جزئی و دوجزئی در شکل (۱۶) نشان داده شده است. ظرفیت جذب با افزایش pH افزایش می‌یابد. حداکثر جذب رنگزاهای اساسی در pH=8 رخ می‌دهد. MFN–آلژینات شامل گروه‌های عاملی مختلف مانند گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل هستند که تحت تأثیر pH محلول‌ها قرار می‌گیرند. بنابراین، در مقادیر pH مختلف جاذبه الکترواستاتیکی و همچنین خواص یونی و ساختار ملوکول‌های رنگزا و جاذب می‌تواند تغییر کند نقش مهمی در جذب رنگزا در pH=8 دارد، که به طور قابل توجهی بالا است جاذبه الکترواستاتیکی بین بار منفی وجود دارد. سطح جاذب به دلیل یونیزاسیون دارای گروه‌های عاملی می‌باشد که از ملوکول‌های رنگزای کاتیونی جاذب با بار مثبت افزایش سایت‌ها و بار منفی سایت‌ها کاهش می‌یابند. جذب رنگزاهای کاتیونی مورد حمایت قرار نمی‌گیرد. بنابراین، pH محلول تأثیر زیادی برای جذب رنگزاهای کاتیونی (BB9، BB41 و BR18) روی MFN–آلژینات با pH=8 دارد [134].

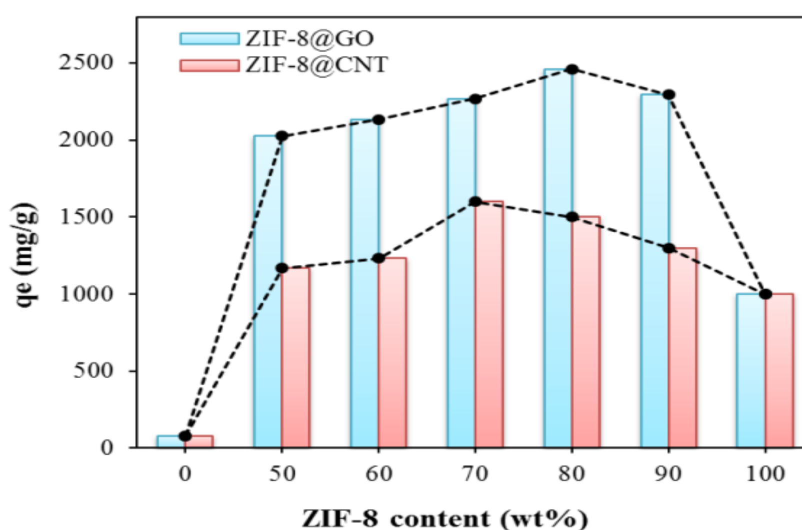
نسبت تأثیر MOF بر ظرفیت جذب

در شکل (۱۷) نسبت تأثیر MOF بر ظرفیت جذب تعادلی مورد بررسی قرار گرفته است. نانوکامپوزیت‌های هیبریدی دارای ظرفیت جذب رنگزای بالاتری در مقایسه با گرافن و نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهند که در اینجا مقدار بهینه ۸۰ و ۷۰ درصد وزنی ZIF-8 به ترتیب ظرفیت جذب را در(-ZIF 8@GO-4 و ZIF-8 @CNT-3) افزایش می‌دهند. با توجه به تجزیه و تحلیل SEM، مکان‌های هسته‌زایی برای کریستال‌های ZIF-8 با افزایش مقدار MOF در نانوکامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد که منجر به پوشش سطحی زیرلایه‌ها می‌شود. همچنین منافذ جدیدی بین MOF ایجاد می‌شود که برای جذب ملوکول‌های آلاینده بسیار مفید است. با این حال، نانوذرات ZIF-8 در نسبت MOF بالا به دلیل رشد چند لایه روی سطوح GO و CNTها تجمع می‌یابند. بنابراین، ظرفیت جذب تعادلی با افزایش بیشتر محتوای MOF کاهش می‌یابد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که مکانیسم‌های برهمکنش برای جذب آلاینده‌های آلی به MOFها شامل برهمکنش‌های الکترواستاتیک، برهمکنش‌های اسید–باز لوئیس، برهم‌کنش‌های π-π و پیوند هیدروژنی است[136، 135]. ظرفیت جذب بالای نانوکامپوزیت‌های هیبریدی اساساً به دلیل ZIF-8 است که حاوی حلقه‌های ایمیدازول است. ساختار حلقه ایمیدازول متشکل از دو پیوند دوگانه و یک جفت الکترون از نیتروژن است که همگی بر روی سطح حلقه ایمیدازول برهمکنش‌های مسطح دارند [137]. بنابراین، حلقه‌های آروماتیک ایمیدازول هستند و حلقه‌های رنگزای مالاکیت سبز از طریق برهم‌کنش π-π تعامل دارد که در این تعامل، نانوکامپوزیت‌های هیبریدی می‌توانند رنگزای مالاکیت سبز با ظرفیت جذب بالا جذب کنند.

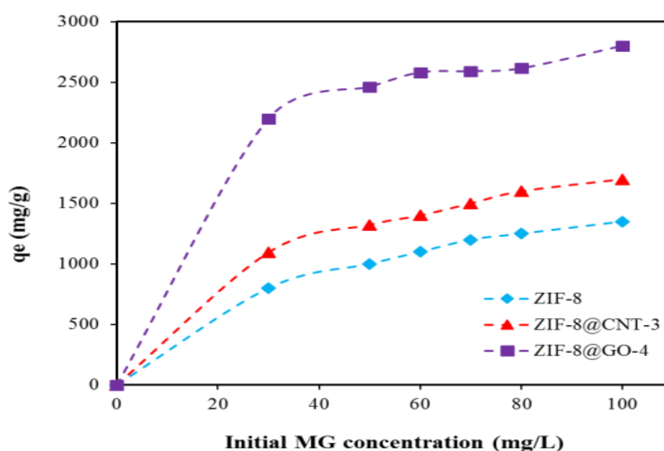

(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
Dye removal (%)
Adsorption time (min)
2
5
8
10



شکل ۱۶ اثر pH بر حذف رنگزا توسط MFN-آلژینات[134]



شکل ۱۷ نسبت تأثیر MOF برظرفیت جذب تعادلی رنگزا [138]



شکل ۱۸ تأثیر غلظت اولیه مالاکیت سبز بر کارایی فرایند جذب [138]

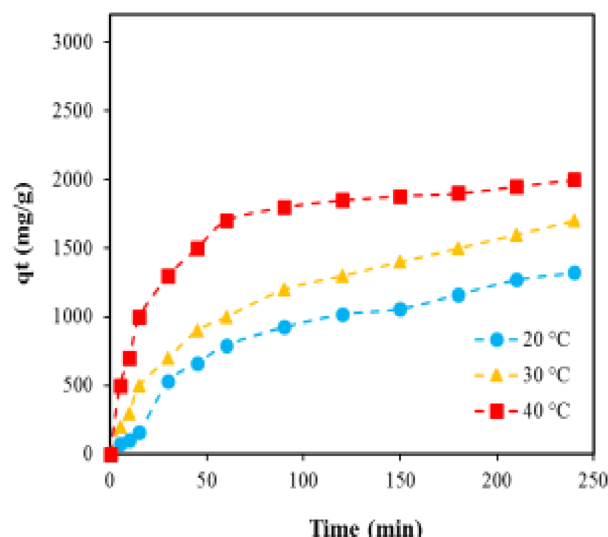
اثر غلظت اولیه رنگزا

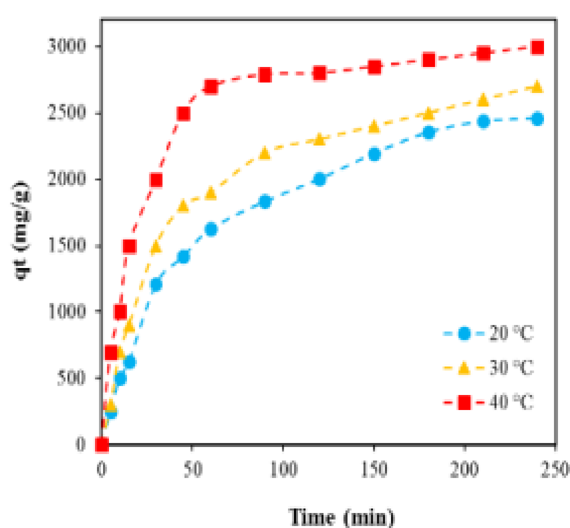
به منظور بررسی بیشتر فرایند جذب، اثر غلظت اولیه رنگزا با مقدار بهینه دوز، غلظت 50-100 میلی‌گرم در لیتر از مالاکیت سبز و pH محلول اولیه روی ۳,۵ تنظیم شد. رابطه بین مقدار تعادل مالاکیت سبز جذب شده در هر جرم جاذب و غلظت اولیه مالاکیت سبز در شکل (۱۸) نشان داده شده است. نتایج

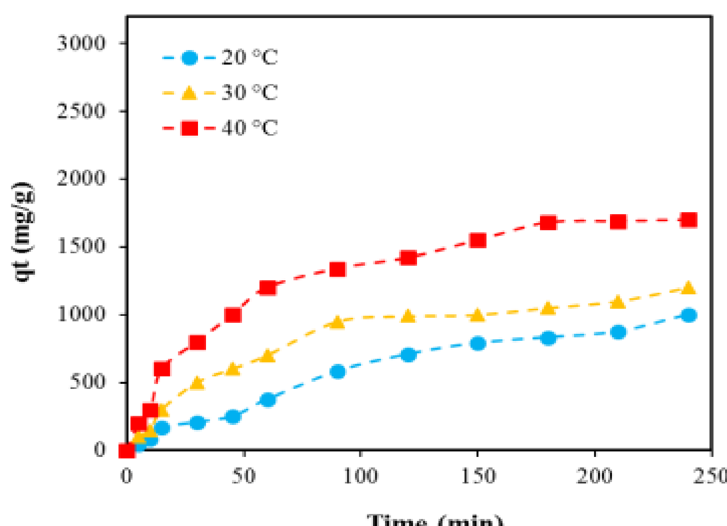
نشان می‌دهد که اگر مقدار جاذب ثابت بماند، مقدار رنگزا جذب شده روی MOF خالص و نانوکامپوزیت‌های ترکیبی با افزایش غلظت اولیه رنگزای محلول افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان با افزایش تعداد برخورد بین یون‌های رنگزا و جاذب‌ها توصیف کرد که با توجه به اینکه غلظت اولیه رنگزا بالاتر، نیروی محرکه گرادیان غلظت بیشتر می‌شود. هنگامی که غلظت اولیه مالاکیت سبز کم است، ملوکول‌های رنگزا به شدت روی جاذب‌ها جذب می‌شوند و فرایند جذب خیلی سریع به تعادل می‌رسد. به عبارت دیگر، نسبت تعداد اولیه ملوکول‌های رنگزا به مکان‌های جذب موجود کم و مستقل از غلظت اولیه می‌شود [139، 140].

اثر دما

شکل (۱۹) اثر دما را بر جذب مالاکیت سبز روی ۰٫۰۰۳ گرم از هر جاذب در pH3.5 و غلظت اولیه رنگزا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر نشان می‌دهد. بدیهی است که ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد جذب یک فرایند گرماگیر است. این ممکن است به افزایش تحرک رنگزا از محلول به سمت سطح جاذب با افزایش دما مرتبط باشد. در دمای بالاتر، تعداد زیادی از ملوکول‌های مالاکیت سبز ممکن است انرژی کافی برای برهمکنش با مکان‌های فعال در سطح جاذب‌ها را به دست آورند [141].







شکل ۱۹ اثر دما بر مقدار جذب رنگزای مالاکیت سبز [137]

روش انجام فرایند جذب سطحی

اندازه‌گیری جذب رنگزا با اختلاط انجام می‌شود و نانوذرات جاذب حاوی ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگی (۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در pH = 2.1 می‌باشد. تغییر در جذب تمام نمونه‌های محلول در فواصل زمانی معینی در طول فرایند جذب کنترل و تعیین می گردد. در پایان آزمایش‌ها جذب، ذرات جاذب جدا و غلظت اولیه رنگزا تعیین می‌شود. نتایج با سینتیک جذب و ایزوترم تأیید می‌گردد. برای اندازه‌گیری جذب نمونه‌ها از اسپکتروفوتومتر UV-vis (پرکین–المر لامبدا ۲۵ اسپکتروفوتومتر) استفاده می‌شود. حداکثر طول موج مورد استفاده برای تعیین غلظت باقی‌مانده رنگزا در محلول با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV-Vis مشخص می‌گردد. محلول رنگزا با غلظت اولیه رنگزای ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۶۰ دقیقه. تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر حذف رنگزا با تماس ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگزا با نانوذرات جاذب در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۶۰ دقیقه انجام شده است. تأثیر نمک (۰.۰۲ مول) بر حذف رنگزا با تماس ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگزا (۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با نانوذرات جاذب در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) برای ۶۰ دقیقه از نمک‌های مختلف ($NaHCO_3$، Na_2CO_3 و Na_2SO_4) مورد بررسی قرار گرفته است [142].

سینتیک جذب سطحی

در فرایند جذب آلاینده‌ها، سینتیک و مکانیسم‌ها اطلاعات مفیدی در مورد تعاملاتی که بین جاذب و جذب شونده، و همچنین عوامل مؤثر بر سرعت واکنش ارائه می‌دهد. سینتیک جذب وابسته به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب است. غالبا سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای برای بررسی فرایند جذب یه کار گرفته می‌شود. انتخاب سیستم غالب بر فرایند با مقایسه ضریب همبستگی برای هر یک از مدل‌ها انجام می‌شود [۲۷–۳۲]. سینتیک جذب با استفاده از معادله شبه مرتبه اول [143]، معادله شبه مرتبه دوم [144] و نفوذ درون ذره‌ای تعیین شده است [145-147].

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، بر جذب به دلیل اختلاف غلظت بین سطح جاذب و محلول آلاینده استوار است. بنابراین، این فرایند تنها با ضریب انتقال جرم خارجی صورت می‌گیرد.

معادله سرعت لاگرگرن اولین معادله سرعت برای جذب، در یک سیستم مایع/جامد بر اساس ظرفیت جامد است که ادامه آورده شده است. فرم خطی شده معادله به شرح زیر است:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t/2.303 \qquad (۱)$$

q_e(mg/g) مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه‌ی تعادل را نشان می‌دهد.

q_t (mg/g) به مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان t اشاره دارد.

k_1 (min-1) نرخ ثابت تعادل معادله شبه مرتبه اول را نشان می‌دهد.

در معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم، میزان سرعت جذب، متناسب با مجذور سایت‌های خالی است و با انتگرال‌گیری از طرفین و اعمال شرایط مرزی زیر حاصل می‌شود.

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)\, t \qquad (۲)$$

k_2(g/mg.min) ثابت سرعت شبه مرتبه دوم را نشان می‌دهد.

بررسی نفوذ درون ذره‌ای توسط معادله زیر انجام می‌شود.

$$q_t = k_p t^{0.5} + I \qquad (۳)$$

I (mg/g) عرض از مبدأ و k_p (mg.g-1.min-1/2) ثابت سرعت نفوذ درون جاذب را نشان می‌دهند.

I در مورد ضخامت لایه مرزی اطلاعات مفیدی می‌دهد: هرچه ضخامت بیشتر باشد، اثر لایه مرزی نیز بیشتر می‌شود. مطابق این مدل، اگر نفوذ درون ذره‌ای در فرایند جذب اتفاق بیافتد، نمودار جذب باید خطی باشد. اگر این خطوط از مبدأ عبور کنند، آن‌گاه نفوذ درون ذره‌ای مرحله کنترل سرعت است. ولی اگر خطوط از مبدأ عبور نکنند، نشان دهنده درجه‌ای از کنترل لایه مرزی است. همچنین اطلاعات حاصل می‌تواند نشان دهد که نفوذ درون ذره‌ای تنها مرحله کنترل کننده سرعت نیست، بلکه سرعت فرایند جذب می‌تواند وابسته به سایر مدل‌های سینتیکی جذب باشد. در جدول (۳)، مدل‌های سینتیکی برای بررسی فرایند جذب استفاده شده است. انتخاب سیستم غالب در فرایند با مقایسه ضریب همبستگی مدل‌ها انجام می‌گردد.

ایزوترم جذب سطحی

ایزوترم جذب رابطه بین جرم رنگزای جذب شده در فاز جاذب و مایع غلظت رنگزا را مطالعه می‌کند [151-149]. چندین ایزوترم مانند مدل‌های لانگموير، فروندلیش و تمپکین با جزئیات مورد مطالعه قرار گرفتند [156-152].

مدل جذب لانگموير ساده‌ترین مدل برای جذب تک لایه در محلول‌های مایع است، که بر اساس چندین فرضیه استوار است:

۱- جذب در مکان‌های خاص همگن جاذب انجام می‌شود.

۲- مکان‌های جذب موجود در جاذب یکسان هستند.

۳- هر یک از مکان‌های جذب قادر به جذب تنها یک ملوکول جذب شونده هستند.

۴- جاذب ظرفیت مشخص جهت جذب آلاینده دارد (در حالت تعادل، جذب به یک نقطه اشباع حاصل می‌رسد و دیگر جذب بیشتری نمی‌تواند ادامه یابد).

۵- همه مکان‌های جذب در جاذب دارای انرژی معادل هستند، یعنی جاذب‌ها از نظر ساختار یکسان هستند.

با وجود محدودیت‌ها، این مدل برای توصیف شرایط تعادل و رفتار جذبی سیستم‌های مختلف جاذب- جذب شونده مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرم خطی مدل ایزوترمی لانگموير به صورت زیر است:

$$qe = q0KLCe/(1+KLCe) \quad (۴)$$

Ce (mg/L) غلظت تعادل آلاینده در محلول می‌باشد. KL (L/mg) به ثابت لانگموير اشاره می‌کند. q0 (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب (q0 تعداد کل مکانهای جذب) و qe (mg/g) تعداد مکان‌هایی که توسط ماده جذب شده در غلظت Ce اشغال شده‌اند، را نشان می‌دهد.

مدل فروندلیش بر اساس فرضیه‌های زیر استوار است:

۱- جذب به صورت برگشت‌پذیر بر روی مکان‌های هتروژن انجام می‌شود.

۲- در این مدل امکان دارد بین ملوکول‌های جذب شده نیز برهمکنش وجود داشته باشد. یعنی این طور فرض می‌شود که که پس از پوشانده شدن سطح جاذب، گونه‌های جذب شونده اضافی، می‌توانند با لایه قبلی جذب شده برهمکنش داشته باشند و بر روی آنها جای بگیرند.

۳- بر اساس این ایزوترم، انرژی جذب سطحی با افزایش پوشش سطح جاذب توسط جذب شونده به صورت نمایی کاهش می‌یابد.

۴- همچنین این مدل پیش‌بینی می‌کند که با افزایش غلظت اولیه رنگزا در محلول، میزان جذب رنگزا افزایش یابد. معادله فروندلیش به صورت زیر ارائه شده است:

$$\log qe = \log KF + (1/n) \log Ce \quad (۵)$$

جدول ۳ بررسی سینتیک جذب آلاینده‌های رنگی [148]

رنگزا	مدل	شرایط بهینه
AR18	شبه مرتبه اول	(qe)Exp =469, (qe)Cal=349 , k1=0.052, R2= 0.980
DR31	شبه مرتبه دوم	(qe)Exp =300, (qe)Cal=303 , k2=0.002, R2= 0.986
DG6	نفوذ درون ذره‌ای	kp =15, I=196, R2= 0.980
DG6 & AR18	شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای	(qe)Exp =176,183, (qe)Cal=53,45 , k1=0.043,0.044, k2=0.004,0.003 R2= 0.985,0.987, Kp=8,6, I=119,134, R2= 0.984,0.983
DG6 & DR31	شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای	(qe)Exp =118,179, (qe)Cal=82,28 , k1=0.059,0.043, k2=0.006,0.002, R2= 0.985,0.987, kp=4,11, I=101,88, R2= 0.989,0.983

KF(L/g) ثابت فروندلیش است و 1/n میزان شدت جذب را بیان می‌کند، مقادیر 1/n نشانگر نوع ایزوترم است. اگر غیر قابل برگشت‌پذیر باشد (0 = 1/n)، مطلوب(0<1/n<1) و نامطلوب (1/n >1) است. همچنین اگر n = 1 باشد، جذب به صورت خطی کاهش می‌یابد در واقع مستقل از غلظت می‌شود.

ایزوترم تمپکین برای تفسیر فعل و انفعالات بین جاذب و جذب شونده استفاده می‌شود. در این مدل با نادیده گرفتن غلظت‌های بسیار کم و یا بسیار زیاد آلاینده، گرمای جذب ملوکول‌های موجود در لایه، به طور خطی با پوشش سطح، به دلیل اثر متقابل جاذب–جذب شونده کاهش می‌یابد. معادله ایزوترم تمپکین به صورت زیر است:

$$qe = BTlnAT + BTlnCe \quad (۶)$$

b(j/mol) ثابت تمپکین (گرمای جذب) است و A(L/g) ثابت ایزوترم تمپکین را نشان می‌دهد (J/mol.K8.314) R ثابت عمومی گازها و T(K) دمای مطلق کلوین می‌باشد.

جدول (۴) نتایج بررسی ایزوترم جذب رنگزاها را نشان می‌دهد. پیروی جذب رنگزا از مدل ایزوترم لانگمویر به این معنی است که فرایند جذب به صورت تک‌لایه و در نواحی همگن از جاذب انجام شده است. همچنین جدول (۵) ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف را نشان می‌دهد که برای مقایسه کارایی آنها استفاده می‌شود.

آلاینده با پتانسیل‌های شیمیایی تعیین می‌شود.

پارامترهای ترمودینامیکی از جمله تغییر در انرژی گیبس (ΔG)، آنتالپی(ΔH) و آنتروپی (ΔS) نشانگرهای واقعی برای کاربرد عملی فرایند جذب هستند و با توجه به مقادیر این پارامترها، فرایند به طور خود به خود رخ می‌دهد [158] . پتانسیل شیمیایی انرژی آزاد گیبس (ΔG, J/mol)، آنتروپی (ΔS: J/mol K)، و آنتالپی (ΔH: J/mol) با استفاده از معادلات زیر به دست می‌آیند:

$$Kd = qe/Ce \quad (۷)$$

$$Ln\ Kd = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (۸)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (۹)$$

آزمایش‌های حذف رنگزا در دماهای مختلف انجام می‌شود. نمودار مقدار LnKd در مقابل 1//T رسم می‌گردد. مقدار منفی ΔG حذف رنگزا در جدول (۶) نشان می‌دهد جذب یک واکنش خود به خود و فیزیکی است. مقادیر مثبت ΔH و ΔS نیز به ترتیب بیانگر خواص گرماگیر جذب و افزایش بی نظمی رنگزا در سطح جاذب است.

جدول۴ بررسی ایزوترم‌های جذب آلاینده‌های رنگی [157]

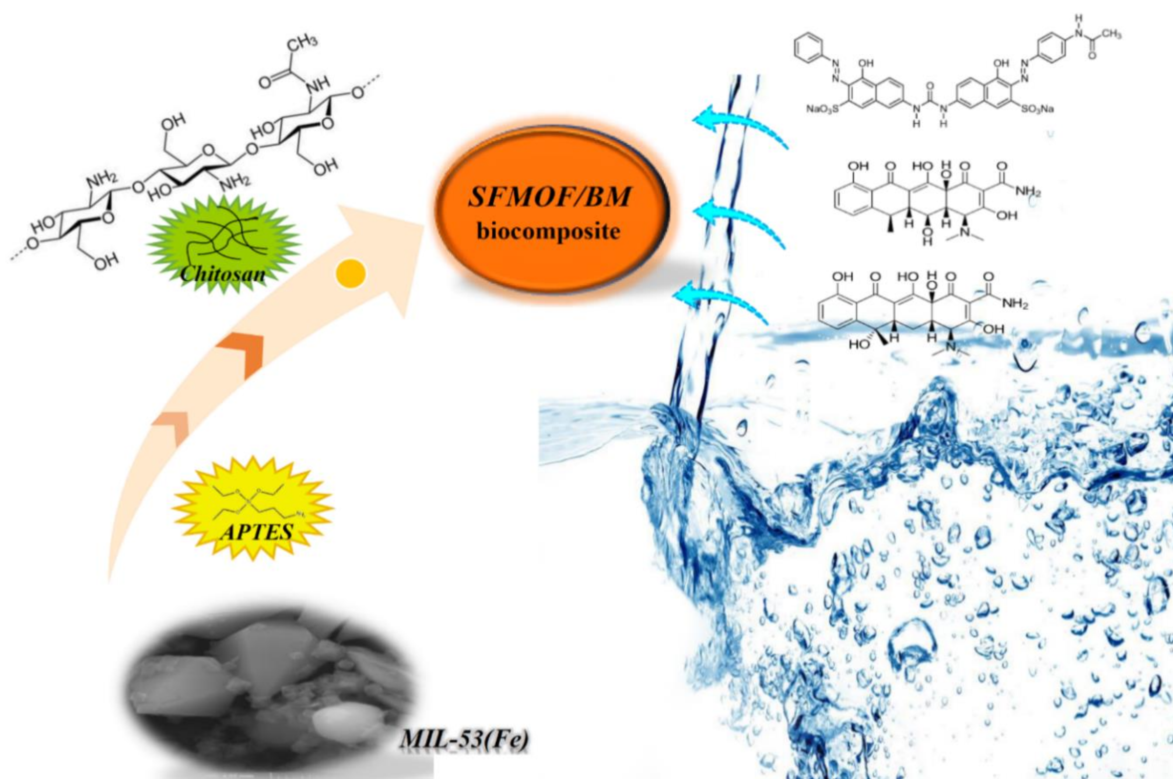
qm(mg/g)	رنگزا	نانوکامپوزت
۱۲	کنگورد	خاکستر بادی باگاس
۱۵۱,۵	اسید زرد ۱۷	آلونیت کلسینه
۱۱۶	راکتیو زرد ۱۵	کربن فعال
۷۵,۱	سبز بازی ۴	مواد کربنی
۵۴,۵۲	کنگورد	نانوکامپوزیت کیتوسان/ مونتموریلونیت
۶,۷۰	کنگورد	کربن فعال مزوپور

جدول ۵ بررسی نانوکامپوزیت‌های مختلف برای حذف آلاینده‌های رنگی با ظرفیت جذب سطحی [158,159]

رنگزا	مدل	شرایط بهینه
BV16	لانگمویر	Q0=12.438 , KL=0.772 , R^2=0.997
BV18	فروندلیش	KF=4.053 , n= 3.117, R^2= 0.942
BB41	تمپکین	KT =1.713,BI=2.560, R^2= 0.996

جدول ۶ بررسی پارامترهای ترمودینامیکی رنگزاها [160]

رنگزا	$\Delta H/kJ.mol^{-1}$	$\Delta S/J.mol^{-1}.K^{-1}$	$\Delta G/kJ.mol^{-1}$			
			298 K	308K	318K	328 K
BV16	11.136	-45.083	-2.299	-2.750	-3.200	-3.651
BB41	5.903	17.488	-1.261	-1.700	-2.139	-2.578
BR18	11.822	34.293	0.692	0.517	0.342	0.168



شکل ۲۰. جاذب زیست کامپوزیت توسعه یافته SFMOF/BM به عنوان یک جاذب امیدوارکننده برای حذف آلاینده‌های آلی (رنگزا و مواد دارویی)[99]

نتیجه گیری

پساب‌های رنگزا در محیط آبی باعث آلودگی آب می‌شوند و برای جلوگیری از آلودگی، از روش‌های حذف رنگزا قبل از رها شدن در محیط استفاده می‌شوند. استفاده از رنگزا در صنایع باید طبق استانداردهای مجاز انجام شود تا باعث آلودگی آب و محیط زیست نشود. در این مقاله، مروری بر روش‌های مختلف با تأکید بر کارایی فرایند جذب انجام شده است. روش‌های رنگ‌بری ذکر شده برای حذف رنگزا، نشان می‌دهد که روش‌های شیمیایی اگرچه بسیار کارامد هستند، اما به دلیل اثرات مضر، نباید در فرایندهای حذف رنگزا به صورت تنها اجرا شوند. در بین تمام روش‌های حذف رنگزا، فرایند جذب سطحی (روش فیزیکی) یکی از بهترین روش‌ها برای حذف رنگزاست. پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی که شامل دوز جاذب، ظرفیت جذب تعادلی، غلظت اولیه رنگزا، pH محلول و دما می‌شود، برای فرایند بسیار مهم و ضروری هستند که در این مقاله با جزئیات بررسی شدند. محققان باید از جاذب‌های جدید

برای حذف رنگزا استفاده کنند. انتخاب جاذب باید بر اساس سهولت در دسترس بودن، هزینه و قابلیت تجدید باشد. جاذب‌های زیست کامپوزیت توسعه یافته به دلیل ظرفیت جذب بالا، بازسازی آسان جاذب اشباع شده و قابلیت استفاده مجدد آن، می‌توان نتیجه گرفت که می‌توانند یک جاذب امیدوارکننده برای کاربردهای تصفیه آب برای حذف آلاینده‌های آلی در نظر گرفته شود (شکل ۲۰)[99].

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob., S.K. Jeong, A.N. Grace, Bhatnagar, “A Role of nanomaterials in water treatment applications: A review ,” *Chemical Engineering Journal* , vol. 306, pp. 1116–1137, (2016).

[2] T.A. Dontsova, S.V. Nahirniak, I.M. Astrelin, “Metal oxide Nanomaterials and Nanocomposites of Ecological Purpose,” *Hindawi Journal of Nanomaterials,* vol. 2019, pp. 1–31,(2019).

[3] H. A. Alalwan., A. H. Alminshid., M.M. Mohammed., M. F. Mohammed, M. H. Shadhar, “ Reviewing of Using Nanomaterials for Wastewater Treatment,” *Pollution*, vol.8, pp. 995-1013(2022).

[4] I. Ielo, F. Giacobello, S. Sfameni, G. Rando, M. Galletta, V. Trovato, G. Rosace, M.R. Plutino, “ Nanostructured Surface Finishing and Coatings: Functional Properties and Applications ,” *Materials,* , vol. 14, pp.2733 (2021).

[5] T. AbouElmaaty, S.A. Abdeldayem, S.M. Ramadan, K. Sayed-Ahmed, M.R. Plutino , “ Coloration and Multi-Functionalization of Polypropylene Fabrics with Selenium Nanoparticles ,” *Polymers,* , vol. 13, pp. 2483(2021).

[6] T.A. Saleh , “ Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities ,” *Environmental Technology & Innovation*, vol.20, pp. 101067(2020).

[7] J. Liang, PP.J. Dijkstra, A.A. Poot, D.W. Grijpma, “ Hybrid Hydrogels Based on Methacrylate-Functionalized Gelatin (GelMA) and Synthetic Polymers ,” *Biomedical Materials & Devices*, vol. 10-2022 (2022).

[8] G. Rando, S. Sfameni, M. Galletta, D. Drommi, S. Cappello, M.R. Plutino, “ Functional Nanohybrids and Nanocomposites Development for the Removal of Environmental Pollutants and Bioremediation ,” *Molecules*, vol.27,pp. 4856(2022).

[9] U. Krishnan, M. Kaur, K. Singh, G. Kaur, P. Singh, M. Kuar, G. Kuar, M. Kumar, “ MoS2/Ag nanocomposites for electrochemical sensing and photocatalytic degradation of textile pollutant ,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30 , pp. 371121(2019).

[10] B. Jain, A.K. Singh, A. Hashmi, Al .Et , “ Surfactant-assisted cerium oxide and its catalytic activity towards Fenton process for non-degradable dye ,” *Advanced Composites and Hybrid Materials*, vol.3, pp.430–441 (2020).

[11] B. Ouadil , O. Cherkaoui , M. Safi , M. Zahouily, “ Surface modification of knit polyester fabric for mechanical, electrical and UV protection properties by coating with graphene oxide, graphene and graphene/silver nanocomposites ,” *Applied Surface Science*, vol.414, pp.292302(2017).

[12] L. Azfarniam, M. Norouzi, “ Multifunctional polyester fabric using a multicomponent treatment ,” *Fibers Polymer,* vol.17, pp.298–304 (2016).

[13] M. Sanei, A.R. Mahdavian, S. Torabi, H.S. Mobaraken, “ Efficient modification of nanosilica particles in preparation of anti-scratch transparent polyacrylic films through miniemulsion polymerization ,” *Polymer Bulletin* ,vol.74, pp.1879–1898 (2017).

[14] S. Karthik, P. Siva, K.S. Balu, R. Suriyaprabha, V. Rajendran, M. Maaza , " Acalypha indicamediated green synthesis of ZnO nanostructures under differential thermal treatment: effect on textile coating, hydrophobicity, UV resistance, and antibacterial activity ," *Advanced Powder Technology*,vol.28,pp.318494(2017).

[15] D. Demir, A. Vaseashta, N. Bölgen , " Recent Advances of Electrospinning and Multifunctional Electrospun Textile Materials for Chemical and Biological Protection ," *Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats*, pp.275-289 (2020).

[16] A. Sobhani-Nasab, S.M. Hosseinpour-Mashkani, M. Salavati-Niasari, H. Tarii, S. Bagheri, K. Saberyan, "Synthesis, characterization, and photovoltaic application of NiTiO3 nanostructures via two-step sol–gel method ," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol.26, pp.5735–5742 (2015).

[17] M. Magdalane, C., Kaviyarasu, K., Raja, A., Arularasu, M.V., Mola, G.T., Isaev, A.B., Al-Dhabi, N.A., Arasu, M.V., Jeyaraj, B., Kennedy, J., Maaza, M., " Photocatalytic decomposition effect of erbium doped cerium oxide nanostructures driven by visible light irradiation: investigation of cytotoxicity, antibacterial growth inhibition using catalyst ," *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*,vol.185,pp. 27582(2018).

[18] W. Huang, W. He, L. Long, et al , " Thermal degradation kinetics of flame-retardant glass-fiber-reinforced polyamide 6T composites based on bridged DOPO derivatives," *Polymer Bulletin*, vol.76, pp.2061–2080 (2019).

[19] K.B. Yazhini, H.G. Prabu, " Study on flame-retardant and UV-protection properties of cotton fabric functionalized with ppyZnOCNT nanocomposite ," *RSC Advances*, vol. 5 , pp. 490629(2015).

[20] S. Michałowski, E. Hebda, K. Pielichowski, " Thermal stability and flammability of polyurethane foams chemically reinforced with POSS ," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , vol.130, pp.155–163 (2017).

[21] D. Zhang, B.L. Williams, E.M. Becher, S.B. Shrestha, Z. Nasir, B.J. Lofink, V.H. Santos, H. Patel, X. Peng, L. Sun, " Flame retardant and hydrophobic cotton fabrics from intumescent coatings ," *Advanced Composite Hybrid Materials*, vol. 1, pp.177–184 (2018).

[22] A.R. Horrocks, B.K. Kandola, P.J. Davies, S. Zhang, S.A. Padbury, " Developments in flame retardant textiles—a review ," *Polymer Degradation and Stability*, vol.88,pp.312(2005).

[23] M. Xiong, Z. Ren,W. Liu, , " Fabrication of UV-resistant and superhydrophobic surface on cotton fabric by functionalized polyethyleneimine/SiO2 via layer-by-layer assembly and dip-coating ,"*Cellulose*, vol.26, pp.8951–8962 (2019).

[24] K. Han, M. Yu, " Study of the preparation and properties of UV-blocking fabrics of a PET/TiO2 nanocomposite prepared by in situ polycondensation ," *Applied Polymer Science* ,vol.100,pp.158893(2006).

[25] S. Lee, S.K. Obendorf, " Transport properties of layered fabric systems based on electrospun nanofibers ," *Fibers Polymer*, vol. 8, pp.501–506 (2007).

[26] V. Babaahmadi, M. Montazer, " Reduced graphene oxide/SnO2 nanocomposite on PET surface: synthesis, characterization and application as an electro-conductive and ultraviolet blocking textile ," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , vol.506, pp.50713(2016).

[27] R.K. Matharu, L. Ciric, M. Edirisinghe, " Nanocomposites: suitable alternatives as antimicrobial agents ," *Nanotechnology*,vol.29, pp.282001(2018.

[28] R. Liu, L. Hou, G. Yue, H. Li, J. Zhang, J. Liu, B. Miao, N. Wang, J. Bai, Z. Cui, T. Liu, Y. Zhao , " Progress of Fabrication and Applications of Electrospun Hierarchically Porous Nanofibers ," *Advanced. Fiber Materials*, vol.4, pp.604–630 (2022).

[29] Y.F. Goh, I. Shakir, R. Hussain, " Electrospun fibers for tissue engineering, drug delivery, and wound dressing ," *Journal of Materials Science* , vol.48, pp.3027–3054 (2013).

[30] S. Jambaladinni , J.S. Bhat, " Enhanced Structural, Optical, and Electrical Properties of PVP/ZnO Nanocomposites ," *Iranian Journal of Science and Technology, Transaction A: Science* , vol. 46, pp.333–342 (2022).

[31] A. Toncheva, D. Paneva, N. Manolova, I. Rashkov, "Electrospun poly(L-lactide) membranes containing a single drug or multiple drug system for antimicrobial wound dressings," *Macromolecular research*, vol. 19, pp.1310–1319 (2011).

[32] M.A. Ghavimi, A. Bani Shahabadi, S. Jarolmasjed , M.Y. Memar, S.M. Dizaj, S. Sharifi, " Nanofibrous asymmetric collagen/curcumin membrane containing aspirin-loaded PLGA nanoparticles for guided bone regeneration," *Scientific Reports*, vol.10, pp.18200 (2020).

[33] P. Uttayarat, S. Jetawattana, P. Suwanmala, J. Eamsiri, T. Tangthong, S. Pongpat , " Antimicrobial electrospun silk fibroin mats with silver nanoparticles for wound dressing application," *Fibers and Polymers*, vol. 13,pp. 999–1006 (2012).

[34] Li, Z., Wang, L., Chen, S., Feng, C., Chen, S., Yin, N., Yang, J., Wang, H., Xu, Y., "Facilely green synthesis of silver nanoparticles into bacterial cellulose," *Cellulose*, vol. 22, pp.373–383 (2015).

[35] Li, Ll., Wang, Lm., Xu, Y., Lv, L.X., "Preparation of gentamicin-loaded electrospun coating on titanium implants and a study of their properties in vitro," *Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery* , Vol.132, pp.897–903 (2012).

[36] J.S. Narayanan, C. Anjalidevi , V. Dharuman , " Nonenzymatic glucose sensing at ruthenium dioxide–poly(vinyl chloride)–Nafion composite electrode," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol.17, pp.937–947 (2013).

[37] D. Ragupathy, J.J. Park, S.C. Lee, J.C. Kim, P. Gomathi, M.K. Kim, S.M. Lee, H.D. Ghim, A. Rajendran, S.H. Lee, K.M. Jeon, " Electrochemical grafting of poly(2,5-dimethoxy aniline) onto multiwalled carbon nanotubes nanocomposite modified electrode and electrocatalytic oxidation of ascorbic acid," *Macromolecular Research*, vol.19, pp.764–769 (2011).

[38] H. Ishida, S. Campbell, J. Blackwell, " General approach to nanocomposite preparation," *Chemistry of Materials* ,vol.12 ,pp.12607(2000).

[39] H. Aguilar-Bolados, M.A. Lopez-Manchado, J. Brasero, F. Avile´s, M. Yazdani-Pedram, "Effect of the morphology of thermally reduced graphite oxide on the mechanical and electrical properties of natural rubber nanocomposites," *Composites Part B: Engineering* ,vol.87, pp.3506(2016).

[40] Y. Zare, " Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* , Vol. 84,pp.15864(2016).

[41] J.K. Pandey, R.K. Raghunatha , K.A Pratheep, , R.P. Singh, "An overview on the degradability of polymer nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability* , Vol.88,pp.23450(2005).

[42] D.R. Paul, L.M. Robeson, " Polymer nanotechnology: nanocomposites," Polymer ,vol.49,pp.3187204(2008).

[43] S. Behrens, I. Appel, " Magnetic nanocomposites," *Current Research in Biotechnology* , vol. 39, pp.8996(2016).

[44] Y. Zhang, S. Gong, Q. Zhang, P. Ming, S. Wan, J. Peng, L. Jiang, Q. Cheng, " Graphene-based artificial nacre nanocomposites," *Chemical Society Reviews* , vol.45,237895(2016).

[45] S. Coiai, E. Passaglia, F. Cicogna, S. Javarone, M. Onor, W. Oberhauser, A. Pucci, P. Minei, G. Lasilli, " Humidity-responsive fluorescent polymer nanocomposites," Conferenza di Dipartimento, p.28-30,(2019).

[46] R.D. Farahani, M. Dube´, D. Therriault, "Three-dimensional printing of multifunctional nanocomposites: manufacturing techniques and applications," *Advanced Materials* , vol.28, p.5794821(2016).

[47] S. Komarneni, " Nanocomposites," *Journal of Materials Chemistry*, vol.2, p.121930(1992).

[48] W. Barthlott, C. Neinhuis, " Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces," *Planta*, vol.202,p.18(1997).

[49] C. Wu, T.W. Kim, F. Li, T. Guo, " Wearable electricity generators fabricated utilizing transparent electronic textiles based on polyester/Ag nanowires/graphene coreshell nanocomposites," *ACS Nano*, vol.10, p.644957(2016).

[50] W. Fu, E. Zhao, X. Ren, A. Magasinski, G. Yushin, " Hierarchical fabric decorated with carbon nanowire/metal oxide nanocomposites for 1.6V wearable aqueous supercapacitors," *Advanced Energy Materials*, vol. 8,p. 1703454(2018).

[51] Y. Zare, I. Shabani , "Polymer/metal nanocomposites for biomedical applications," *Materials Science and Engineering: C*, vol.60,p.195203(2016).

[52] S.T. Rajan, V.A Thampi, K.S. Kesavan, B. Subramanian, " Surface functionalization and antibacterial activity of biomedical textiles with metal oxides-carbon nanocomposites," *Ceramics International*, vol.45(5), pp.521017(2019).

[53] F. Rault, S. Giraud, F. Salaün , " Flame Retardant/Resistant Based Nanocomposites in Textile," *Flame Retardants*, pp.131-165 (2015).

[54] N.F. Attia, M.S. Morsy, " Facile synthesis of novel nanocomposite as antibacterial and flame retardant material for textile fabrics," *Materials Chemistry and Physics* , vol. 180, p. 36472(2016).

[55] A. Khataee, P. Gholami, D. Kalderis, E. Pachatouridou, M. Konsolakis, " Preparation of novel CeO2-biochar nanocomposite for sonocatalytic degradation of a textile dye," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.41, p.50313(2018).

[56] U. Krishnan, M. Kaur, K. Singh, G. Kaur , P. Singh, M. Kumar, A. Kumar, " MoS2/Ag nanocomposites for electrochemical sensing and photocatalytic degradation of textile pollutant," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* , vol.30 , p.371121(2019).

[57] C.M. Magdalane, K. Kaviyarasu, J.J. Vijaya, B. Siddhardha, B. Jeyaraj, J. Kennedy, M. Maaza, " Evaluation on the heterostructured CeO2/Y2O3 binary metal oxide nanocomposites for UV/V is light induced photocatalytic degradation of Rhodamine-B dye for textile engineering application," *Journal of Alloys and Compounds* , vol. 727,p.132437(2017).

[58] B. Ouadil, O. Cherkaoui , M. Safi, M. Zahouily, " Surface modification of knit polyester fabric for mechanical, electrical and UV protection properties by coating with graphene oxide, graphene and graphene/silver

nanocomposites," *Applied Surface Science* , vol.414,p. 292302(2017).

[59] H. Wang, L. Xu, X. Song, Z. Cai, " Facile preparation of acid-resistant polyester fabrics with organic/inorganic nanocomposites," *Clothing and Textiles Research Journal* , vol. 35, p.98110(2017).

[60] H.M. Ahmed, M.M. Abdellatif, S. Ibrahim, F.H.H. Abdellatif , " Mini-emulsified copolymer/silica nanocomposite as effective binder and self-cleaning for textiles coating ," *Progress in Organic Coatings* , vol. 129,p.528, (2019).

[61] S. Karthik, P. Siva, K.S. Balu, R. Suriyaprabha , V. Rajendran , M. Maaza , " Acalypha indicamediated green synthesis of ZnO nanostructures under differential thermal treatment: effect on textile coating, hydrophobicity, UV resistance, and antibacterial activity ," *Advanced Powder Technology*, vol. 28, p.318494(2017).

[62] N. Bo¨lgen, A. Vaseashta , " Nanocomposites of electrospun polymeric materials as protective textiles against chemical and biological hazards ," *Advanced nanotechnologies for detection and defence against CBRN agents*, p. 2538(2018).

[63] S.K. Lakhera, H.Y. Hafeez, P. Veluswamy, V. Ganesh, A. Khan, H. Ikeda, B. Nappolian, " Enhanced photocatalytic degradation and hydrogen production activity of in situ grown TiO2 coupled NiTiO3 nanocomposites ," *Applied Surface Science*, vol.449,p.7908(2018).

[64] M.C. Magdalane, K. Kaviyarasu, A. Raja, M.V. Arularasu, G.T. Mola, A.B. Isaev, N.A. Al-Dhabi, M. Valan Arasu, " Photocatalytic decomposition effect of erbium doped cerium oxide nanostructures driven by visible light irradiation: investigation of cytotoxicity, antibacterial growth inhibition using catalyst ," *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol.185, p.27582(2018).

[65] J . Vasiljevic , M. Colovi ˇ c, I. Jerman, B. Simon ´ ciˇ c, A. Dem ˇ sar, Y. Samaki, M. Sobak, E. Sest, B. Golija, M. Leskovsek, V. Bukosek, J. Medved, M. Barbalini, G. Malucelli, S. Bolka , " In situ prepared polyamide 6/ ˇ DOPO-derivative nanocomposite for melt-spinning of flame retardant textile filaments ," *Polymer Degradation and Stability*,Vol.166, p.509(2019).

[66] K.B. Yazhini, H.G. Prabu, " Study on flame-retardant and UV-protection properties of cotton fabric functionalized with ppyZnOCNT nanocomposite," *RSC Advances*, vol. 5, P.490629(2015).

[67] E. Devaux, M. Rochery, S. Bourbigot, " Polyurethane/clay and polyurethane/POSS nanocomposites as flame retarded coating for polyester and cotton fabrics ," *Fire and Materials*, vol. 26, p.14954(2002).

[68] N. Dhineshbabu, P. Manivasakan, A. Karthik, V. Rajendran, " Hydrophobicity, flame retardancy and antibacterial properties of cotton fabrics functionalised with MgO/methyl silicate nanocomposites," *RSC Advances*, vol.4 , p.3216173(2014).

[69] A.R. Horrocks, B.K. Kandola, P.J. Davies, S. Zhang, S.A. Padbury, " Developments in flame retardant textiles—a review ," *Polymer Degradation and Stability*, vol.88, p.312(2005).

[70] M.Tian, X. Tang, L. Qu, S. Zhu, X. Guo, G. Han, " Robust ultraviolet blocking cotton fabric modified with chitosan/graphene nanocomposites ," *Materials Letters*, vol.145, p.3403(2015).

[71] K. Han, M. Yu, " Study of the preparation and properties of UV-blocking fabrics of a PET/TiO2 nanocomposite prepared by in situ polycondensation ," *Journal of Applied Polymer Science* , vol.100,p.158893(2006).

[72] S. Lee , " Developing UV-protective textiles based on electrospun zinc oxide nanocomposite fibers ," *Fibers and Polymers* , vol.10,p.295301(2009).

[73] N.M. Mahmoodi, S. Soltani-Gordefaramarzi, ' ' Dye Removal from Single and Quaternary Systems Using Surface Modified Nanoparticles: Isotherm and Kinetics Studies", Progress In Color, Colorants And Coatings, vol.9 , pp.85–97(2016).

[74]V.Babaahmadi, M. Montazer, " Reduced graphene oxide/SnO2 nanocomposite on PET surface: synthesis, characterization and application as an electro-conductive and ultraviolet blocking textile ," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , vol.506, p.50713(2016).

[75] S. K. Shukla, N. B. Singh, R.P. Rastogi, " Efficient ammonia sensing over zinc oxide /polyaniline nanocomposite" *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, vol.20, pp.319–324(2013).

[76] L. Duan, H. Li, X. Wang, C. Wang , " Fabrication of novel magnetic nanocomposite with a number of adsorption sites for the removal of dye ," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 78, pp.17–22(2015).

[77] M.Cantarella, R. Sanz, M. A. Buccheri, L. Romano, V. Privitera , " PMMA/TiO2 nanotubes composites for photocatalytic removal of organic compounds and bacteria from water," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 42, pp.58–61(2016).

[78] P. Meneghetti, S. Qutubuddin , " Synthesis, thermal properties and applications of polymer–clay nanocomposites," *Thermochimica Acta*, vol. 442, pp.74–77(2006).

[79] A.Cobut, H. Sehaqui , L. A. Berglund , " Cellulose nanocomposites by melt compounding of TEMPO-treated wood fibers in thermoplastic starch matrix ," *BioRes Scientia*, vol. 9, pp.3276–3289(2014).

[80] Y. Wan, C. Wu, G. Xiong, G. Zuo, J. Jin, K. Ren, Y. Zhu, Z. Wang, H. Luo, " Mechanical properties and cytotoxicity of nanoplate-like hydroxyapatite/polylactide nanocomposites prepared by intercalation technique ," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 47, pp. 29–37(2015).

[81] S. N. Magonov, D. H. Reneker, " Characterization of polymer surfaces with atomic force microscopy ," *Annual Review of Materials Research*, vol. 27, pp.175–222(1997).

[82] S. L. Kim, F. Fornasiero, H. G. Park, J. B. E. In, E. Meshot, G. Giraldo, M. Stadermann, M. Fireman, J. Shan, C. P. Grigoropoulos, " Fabrication of flexible, aligned carbon nanotube/polymer composite membranes by in-situ polymerization ," *Journal of Membrane Science*, vol.460, pp.91–98(2014).

[83] M.Bahmanyar, S. Sedaghat, A. Ramazani , H. Baniasadi, , " Preparation of ethylene vinyl acetate copolymer/graphene oxide nanocomposite films via solution casting method and determination of the mechanical properties ," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 54, pp.218–222(2015).

[84] J. R.Capadona, O. V. Den Berg, L. A. Capadona, M. Schroeter, S. J. Rowan, D. J. Tyler, C. Weder , " A versatile approach for the processing of polymer nanocomposites with self-assembled nanofibre templates ," *Nature Nanotechnology*, vol. 29, pp.765–769(2007).

[85] Y. Yu, S. Zhihuai, S. Chen, C. Bian, W. Chen, G. Xue , " Facile synthesis of polyaniline–sodium alginate nanofibers ," *Langmuir*, vol.22,pp.3899–905(2006).

[86] N.M.Mahmoodi , " Magnetic ferrite nanoparticle–alginate composite: Synthesis, characterizationand binary system dye removal ," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* , vol.44 , pp.322–330(2013).

[87] S. Zahi, M. Hashim, A.R. Daud, " Synthesis, magnetic properties and microstruc-ture of Ni–Zn ferrite by sol–gel technique ," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* , vol.308,pp.177–82(2007).

[88] N.C.Thomas, "The early history of spectroscopy" , *Journal of Chemical Education - ACS Publications*, vol.68(8), pp.631(1991).

[89] S. Maensiri , C Masingboon, B Boonchom, S. Eraphin , "A simple route to synthesize nickel ferrite (NiFe2O4) nanoparticles using egg white" , *Scripta Materialia*, vol.56, pp.797–800(2007).

[90] M. Mouallem-Bahout, S. Bertrand, O. Pena, " Synthesis and characterization of Zn1xNixFe 2O 4 spinels prepared by a citrate precursor ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol.178,pp.1080–6(2005).

[91] V.A.M.Brabers , " Infrared spectra of cubic and tetragonal manganese ferrites ," *physica status solidi* , vol. 33, pp.563–72(1969).

[92] S.Hafner, Z. Krist, " Order/disorder and I.R-absorption. IV. The absorption of some metal oxides with spinel structure (Ordnung/unordnung und ultrarotabsorp-tion IV, die absorption einiger metalloxyde mit spinellstruktur) ," *Scripta Materialia*, vol.115,pp.331–58(1961).

[93] R.D.Waldron, " Infrared spectra of ferrites," *Physical Review Journals*, vol.99,pp.1727–35(1955).

[94] S.M. Goodman, R. Bura, A.B. Dichiara, " Facile impregnation of graphene into porous wood filters for the dynamic removal and recovery of dyes from aqueous solution ," *ACS Applied Nano Materials*, vol.1 , pp. 5682–5690(2018).

[95] J. He, W. Ma J. He, J. Zhao, J.C. Yu, " Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H2O2/FeOOH ," *Applied Catalysis B: Environmental*,vol.39, pp.211–220(2002).

[96] N.M.Mahmoodi, J. Ghobadi, " Extended isotherm and kinetics of binary system dye removal using carbon nanotube from wastewater ," *Desalination and Water Treatment*, vol.54,2777-2793(2015)

[97] K.S. Low, C.K. Lee , " Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes," *Bioresource Technology*, vol.12 ,pp.121–125(1997).

[98] H.L. Chiang, C.P. Huang, P.C. Chiang, " The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment ," *Chemosphere*,vol. 47 , pp.257–265(2002).

[99] B. Hayati, N.M. Mahmoodi, " Modification of activated carbon by the alkaline treatment to remove the dyes from wastewater: mechanism, isotherm and kinetic ," *Desalination and Water Treatment*, vol.47, pp.322–333(2012).

[100] M. Allahbakhshi, N.M. Mahmoodi, M. Mosaferi , H. Kazemian, H. Aslani , " Synthesis of functionalized metal-organic framework metal-organic framework (MIL-53)/Chitosan for removing dye and pharmaceuticals ," *Surfaces and Interfaces*,vol.35 , p.102471(2022).

[101] P.K. Malik, " Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36 ," *Dyes Pigments* , vol.56,pp.239–249(2003).

[102] S. Senthilkumaar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P.R. Varadarajan, C.V. Subburaam, " Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste ," *Bioresource Technology*, vol.97, pp.1618–1625(2006).

[103] P. Duran, J. Tartaj, F. Rubio, C. Moure, O. Pena, , " Synthesis and sintering behavior of spinel-type CoxNiMn 2xO 4 (0.2 ≤ x ≤ 1.2) prepared by the ethylene glycol–metal nitrate polymerized complex process ," *Ceramics International*, vol. 31, pp. 599-610(2005).

[104] E.R. Trotman, " Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers (Sixth Edition) ," *Edward Arnold, A Division of Hodder* , pp.600(1991).

[105] A.B. dos Santos, F.J. Cervantes, R.E. Yaya-Beas, J.B. van Lier, " Effect of redox mediator, AQDS, on the decolorization of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor ," *Enzyme and Microbial Technology*, vol.33, pp. 942-951(2003).

[106] K. Golka, S. Kopps, Z.W. Myslak, " Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability ," *Toxicology Letters*, vol.151, pp. 203-210(2004).

[107] C. O'Neill, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, N.D. Lourenco, H.M. Pinheiro, W. Delee, " Color in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation: a review ," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol.74, pp.1009-1018(1999).

[108] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu, " Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review ," *Environmental Pollution*, vol.252, pp.352–365(2019).

[109] C.I.Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, " The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review ," *Dyes Pigments*, vol.58, pp.179–196(2003).

[110] Y.Dai, Q. Sun, W. Wang, L. Lu, M. Liu, J. Li, S. Yang, Y. Sun, K. Zhang, J. Xu, " Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: a review ," *Chemosphere*, vol. 211, pp.235–253(2018).

[111] L. Joseph, B.M. Jun, J.R.V. Flora, C.M. Park, Y. Yoon, " Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: a review ," *Chemosphere*, vol. 229, p.142–159(2019).

[112] P. Senthil Kumar, G. Janet Joshiba, C.C. Femina, P. Varshini, S. Priyadharshini, M.S. Arun Karthick, R. Jothirani, " A critical review on recent developments in the low-cost adsorption of dyes from wastewater ," *Desalination and Water Treatment*, Vol.172, p.395–416(2019).

[113] N.A.Khan, B.N. Bhadra, S.H. Jhung, " Heteropoly acid-loaded ionic liquid@ metal- organic frameworks: effective and reusable adsorbents for the desulfurization of a liquid model fuel ," *Chemical Engineering Journal*, vol.334, p.2215–2221(2018).

[114] V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y. Lau, " Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review ," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, p.4676–4697(2018).

[115] Q.U. Ain, M.U. Farooq, M.I. Jalees, " Application of magnetic graphene oxide for water purification: heavy metals removal and disinfection ," *Journal of Water Process Engineering*, vol.33, p. 101044(2020).

[116] M. Hassan, R. Naidu, J. Du, Y. Liu, F. Qi, " Critical review of magnetic biosorbents: their preparation, application, and regeneration for wastewater treatment ," *Science of The Total Environment*, Vol.702, p.134(2020).

[117] Z. Shamsollahi, A. Partovinia, " Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: a critical review ," *Journal of Environmental Management*, vol.246, pp.314–323(2019).

[118] H.N. Tran, H.C. Nguyen, S.H. Woo, T.V. Nguyen, S. Vigneswaran, A. Hosseini- Bandegharaei, J. Rinklebe, A. Kumar Sarmah, A. Ivanets, G.L. Dotto , T.T. Bui, R. S. Juang, H.P. Chao, " Removal of various contaminants from water by renewable lignocellulose-derived biosorbents: a comprehensive and critical review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*,vol.49, pp.2155–2219(2019).

[119] S.I. Siddiqui, O. Manzoor, M. Mohsin, S.A. Chaudhry, " Nigella sativa seed based nanocomposite-MnO2/BC: an antibacterial material for photocatalytic degradation, and adsorptive removal of Methylene blue from water ," *Environmental Research*,vol.171, pp. 328–340(2019).

[120] K.S.Bharathi, S.T. Ramesh, " Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review ," *Applied Water Science* , vol.3, pp.773–790(2013).

[121] A.Bhatnagar, M.A. Sillanp, " Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-a review ," *Chemical Engineering Journal*,vol. 157 , pp. 277–296(2010).

[122] Y. Zhou, L. Zhang, Z. Cheng, " Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: a review ," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 212, pp. 739–762(2015).

[123] I. Anastopoulos, I. Pashalidis, A.G. Orfanos, I.D. Manariotis, T. Tatarchuk, L. Sellaoui, A. Bonilla-Petriciolet, A. Mittal , A. Nú˜nez-Delgado, " Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste) waters by various adsorbents. A review ," *Journal of Environmental Management*,vol.261, p.110236(2020).

[124] S. Kahramann, O. Yasilada, " Industrial and agricultural wastes for laccase production by White Rot fungi," *Folia Microbiologica*, vol.46, pp. 133 – 136(2001).

[125] R. Wenqian, J. Hu, J. Qi, Y. Hou, C. Zhou, X. Wei, " Removal of dyes from wastewater by nanomaterials: A review ," *Advanced Materials Letters*, vol.10, pp. 09-20(2019).

[126] H. Horitsu, M. Takada, E. Idaka, M. Tomoyeda, T. Ogawa, " Degradation of p-Aminoazobenzene byBacillus subtilis ," *European journal of applied microbiology and biotechnology*, vol.4, pp. 217–224 (1977).

[127] X. Xiao, C.C. Xu, Y.M. Wu, P.J. Cai, W.W. Li, D.L. Du, H.Q. Yu, " Biodecolorization of Naphthol Green B dye by Shewanella oneidensis MR-1 under anaerobic conditions ," *Bioresource Technology*, vol. 110, p. 86(2012).

[128] J. Lin, X. Zhang, Z. Li, L. Lei, " Biodegradation of Reactive blue 13 in a two-stage anaerobic/aerobic fluidized beds system with a Pseudomonas sp. Isolate ," *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 34(2010).

[129] H. Wang, X.W. Zheng, J.Q. Su, Y. Tian, X.J. Xiong, T.L. Zheng, " Biological decolorization of the reactive dyes Reactive Black 5 by a novel isolated bacterial strain Enterobacter sp. EC3 ," *Journal of Hazardous Materials*, vol.171, p. 654(2009).

[130] H.Chen, H. Xu, T.M. Heinze, C.E. Cerniglia, " Decolorization of water and oil-soluble azo dyes by Lactobacillus acidophilus and Lactobacillus fermentum ," *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, vol.36, p.1459(2009).

[131] C. I.Pearce, R. Christie, C. Boothman, H.V. Canstein, J.T. Guthrie, J.R. Lloyd, " Reactive azo dye reduction by Shewanella strain J18 14 ," *Biotechnology and Bioengineering,* vol.95, p.692(2006).

[132] J. Sanchez-Martin, J. Beltran-Heredia, C. Solera-Hernandez, " Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials ," *Journal of Environmental Management,* vol. 91, p.2051(2010).

[133] N. Ahmad, J. Anae, M.Z. Khan, S. Sabir, X.J. Yang, V. Kumar Thakur, P. Campo, F. Coulon, " Visible light-conducting polymer nanocomposites as efficient photocatalysts for the treatment of organic pollutants in wastewater ," *Journal of Environmental Management* , vol. 295, P. 113362(2021).

[134] G. Crini, P.M. Badot, " Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature ," *Progress in Polymer Science,* vol.33, PP.399–447(2008).

[135] Z. Hasan, S.H. Jhung, " Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions ," *Journal of Hazardous Materials* , vol.283, pp. 329-339(2015).

[136] N.M. Mahmoodi, " Dendrimer functionalized nanoarchitecture: Synthesis and binary system dye removal ," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* vol. 45, pp. 2008-2020(2014).

[137] S.M.Liao, Q.S. Du, J.Z. Meng, Z.W. Pang, R.B. Huang, " The multiple roles of histidine in protein interactions ," *Chemistry Central Journal,* vol. 7, p. 44(2013).

[138] J. Abdi, M. Vossoughi, Mahmoodi, N.M. Alemzadeh, I., " Synthesis of metalorganic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal ," *Chemical Engineering Journal,* vol. 326, pp.1145-1158(2017).

[139] G. Crini, P.M. Badot, " Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature ," *Progress in polymer science* , vol.33, pp. 399-447(2008).

[140] N.M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, F. Mazaheri, " Single and binary system dye removal from colored textile wastewater by a dendrimer as a polymeric nanoarchitecture: equilibrium and kinetics ," *Journal of Chemical & Engineering Data,* vol.55, pp. 4660-4668(2010).

[141] N.M.Mahmoodi, F. Najafi, " Synthesis, amine functionalization and dye removal ability of titania/silica nano-hybrid ," *Microporous and Mesoporous Materials,* vol. 156, pp. 153-160(2012).

[142] K.K.H. Choy, J.F. Porter, G. McKay, " Langmuir Isotherm Models Applied to the Multicomponent Sorption of Acid Dyes from Effluent onto Activated Carbon ," *Journal of Chemical & Engineering Data,* vol.45, p. 575(2000).

[143] S.K. Lagergren, " About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances ," *Vetenskapsakad. Handingarl,* vol.24, pp.1-39(1898).

[144] Y.S.Ho, " Adsorption of Heavy Metals From Waste Streams by Peat,The University of Birmingham ," *Birmingham, UK,* (1995) (Ph.D. Thesis).

[145] A. Ozcan, A.S. Ozcan, " Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite ," *Journal of Hazardous Materials,* vol.125, p. 252(2005).

[146] S. Senthilkumaar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P.R. Varadarajan, C.V. Subburaam, " Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste ," *Bioresource Technology*, vol.97 ,pp. 1618(2006).

[147] W.J. Weber, J.C. Morris, Sanit, " Kinetics of adsorption on carbon from solution ," *Journal of the Sanitary Engineering Division*,vol.89, pp.31(1963).

[148] N.M. Mahmoodi, " Dendrimer functionalized nanoarchitecture: Synthesis and binary system dye removal ," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol.45 , pp.2008-2020(2014).

[149] M. Ugˇurlu, " Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite ," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.119 , pp.276(2009).

[150] E. Demirbas, M. Kobya, S. Oncel, S., Sencan, " Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies ," *Bioresource Technology*, vol.84, pp.291(2002).

[151] N.K. Amin, " Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith ," *Desalination* , vol.223, pp.152-161(2008).

[152] I. Langmuir, " The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum ," *Journal of the American chemical society*,vol. 40, pp. 1361-1403(1918).

[153] I. Langmuir, " The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. liquids.1 ," *Journal of the American chemical society* ,39 (1917) 1848-1906.

[154] I. Langmuir, " The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids ," *Journal of the American chemical society*, vol.38, pp.2221-2295(1916).

[155] N.M.Mahmoodi, " Synthesis of core–shell magnetic adsorbent nanoparticle and selectivity analysis for binary system dye removal ," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* , vol.20, pp.2050–2058(2014).

[156] K. Mishra, T. Arockiadoss, S. Ramaprabhu, " Study of removal of azo dye by functunalized multi walled carbon nanotubes ," *Chemical Engineering Journal*, Vol.162, pp. 70-80(2010).

[157] A. Afkhami, R. Moosavi, " Adsorption Removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solution by maghemite nanoparticles ," *Journal of Hazardous Materials*, vol.174, pp.398-403(2010).

[158] N.M. Mahmoodi, " Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Dye Removal Using Alginate in Binary Systems ," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol.56, pp.2802–2811(2011).

[159] A. Ozcan, E.M. Oncu, A.S. Ozcan, " Kinetics ,isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions on to natural sepiolite ," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , vol.277,pp.90–97(2006).

[160] N.M Mahmoodi, " Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Dye Removal Using Alginate in Binary Systems ," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, pp. 2802-2811(2011).